

20.12.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

BEST AVAILABLE COPY

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 2 5 日

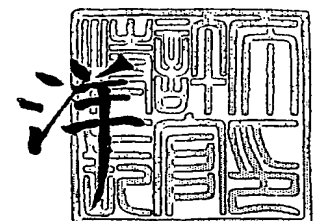
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 5 0 0 0 9  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 4 - 0 5 0 0 0 9 ]

出 願 人  
Applicant(s): 東芝三菱電機産業システム株式会社

2 0 0 5 年 2 月 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 E00033JP01  
【提出日】 平成16年 2月25日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C01B 13/11  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区三田三丁目 1 3 番 1 6 号 東芝三菱電機産業システム株式会社内  
        【氏名】 田畑 要一郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区三田三丁目 1 3 番 1 6 号 東芝三菱電機産業システム株式会社内  
        【氏名】 沖原 雄二郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区三田三丁目 1 3 番 1 6 号 東芝三菱電機産業システム株式会社内  
        【氏名】 石川 政幸  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区三田三丁目 1 3 番 1 6 号 東芝三菱電機産業システム株式会社内  
        【氏名】 西津 徹哉  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区三田三丁目 1 3 番 1 6 号 東芝三菱電機産業システム株式会社内  
        【氏名】 四元 初男  
【特許出願人】  
    【識別番号】 501137636  
    【氏名又は名称】 東芝三菱電機産業システム株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100073759  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 大岩 増雄  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100093562  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 児玉 俊英  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100088199  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 竹中 岑生  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100094916  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 村上 啓吾  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 035264  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

第 1 の電極と、上記第 1 の電極に対向して放電領域を形成する第 2 の電極と、酸素ガスを原料ガスとして供給する原料ガス供給手段と、上記放電領域の誘電体又は上記電極に設られ、バンドギャップ  $2.0\text{ eV} \sim 2.9\text{ eV}$  の光触媒物質を含んだ触媒物質とを有し、上記第 1 の電極と上記第 2 の電極との間に電源から交流電圧を印加して上記放電領域に放電電力を注入し、上記原料ガス供給手段より上記放電領域に酸素ガスを供給し、放電により上記触媒物質に少なくとも  $420\text{ nm}$  以上の放電光を照射させ、上記触媒物質を励起させて上記放電領域を通過する上記酸素ガスを解離させ、かつ上記酸素ガスが通過する上記放電領域のガス圧力を略  $0.1\text{ MPa} \sim$  略  $0.4\text{ MPa}$  に維持させて、上記酸素ガスを結合処理しオゾンガスを発生させるようにしたオゾン発生装置。

**【請求項 2】**

酸素ガスに補助原料ガスとなる希ガスを含有させ、オゾン生成反応を促進させるようにした請求項 1 記載のオゾン発生装置。

**【請求項 3】**

上記触媒物質は、上記放電領域の誘電体又は上記電極の壁面に、粒子径が略  $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim$  数十  $\mu\text{m}$  の光触媒物質の粉末を固着させたものである請求項 1 又は請求項 2 記載のオゾン発生装置。

**【請求項 4】**

上記放電領域の誘電体又は上記電極の壁面に、略  $1\text{ }\mu\text{m} \sim$  数十  $\mu\text{m}$  の凹凸を形成し、上記凹凸を形成した壁面に上記触媒物質を設けたものである請求項 1 又は請求項 2 記載のオゾン発生装置。

**【請求項 5】**

上記触媒物質は、上記放電領域の誘電体を放電光が透過する誘電体とし、放電光が透過する上記誘電体に体積比で略  $1\% \sim$  略  $10\%$  の光触媒物質粉末を含有させたものである請求項 1  $\sim$  請求項 4 のいずれか 1 項に記載のオゾン発生装置。

**【請求項 6】**

上記放電領域の電極に光触媒物質を設け、その光触媒物質の放電領域側を上記放電光を透過する上記誘電体で覆うようにした請求項 1  $\sim$  請求項 5 のいずれか 1 項に記載のオゾン発生装置。

**【請求項 7】**

上記光触媒物質は  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{FeTiO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  のいずれか 1 つ以上の材質を含んだものである請求項 1  $\sim$  請求項 6 のいずれか 1 項に記載のオゾン発生装置。

**【請求項 8】**

上記酸素ガスに窒素ガスを含有させ、オゾン生成反応を促進させるようにした請求項 1  $\sim$  請求項 7 のいずれか 1 項に記載のオゾン発生装置。

**【請求項 9】**

上記窒素ガスは、酸素ガスに対して  $10\text{ ppm} \sim$  数  $100\text{ ppm}$  含有させた請求項 8 記載のオゾン発生装置。

**【請求項 10】**

請求項 1  $\sim$  請求項 9 のいずれか 1 項に記載のオゾン発生装置を用いて、オゾンを発生させるようにしたオゾン発生方法。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】オゾン発生装置およびオゾン発生方法

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、オゾン発生装置およびオゾン発生方法、特に、高圧電極および低圧電極を有し、この間に交流電圧を印加することで放電を生じさせ、オゾンガスを効率良く生成するオゾン発生装置およびオゾン発生方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来技術においては、次のように各種技術が展開されている。

特許文献1において、オゾン発生器は、純度99.995%以上の酸素ボンベから所定流量を供給する第1原料供給系、および純度99.99%以上の第2の原料ガス（窒素、ヘリウム、アルゴン、又は二酸化炭素）を所定流量供給する第2原料供給系から原料ガスが供給され、電極間に高電圧の交流電圧が印加され、電極間に誘電体を介した無声放電（誘電体バリヤ放電）を発生させ、原料ガスをオゾンガスに変換させている。オゾン濃度の経時低下現象については、原因不明であるが、発生装置で一旦オゾンガスが生成されたものが、高純度酸素では、経時的低下現象が見られ、その経時的低下を抑制する手段として、高純度酸素に窒素ガス等を添加することが有効であるとされている。

## 【0003】

特許文献2では、オゾン装置の原料ガスである酸素ガスと窒素ガスとの混合割合を1:0.0002(200ppm)から0.0033(3300ppm)に設定することが示されている。また、特許文献2の第2図で窒素ガスの添加量とオゾン発生装置で得られるオゾン濃度の特性を示しており、十分なオゾン濃度（約100g/m<sup>3</sup>以上）が得られるための窒素添加量として、混合割合を1:0.0002が設定されている。発生装置からの反応毒である窒素酸化物の発生量を低く抑えるために、混合割合を1:0.0033以下に設定している。窒素添加量が100ppm以下の酸素原料ガスであれば、オゾン濃度が20g/m<sup>3</sup>(9333ppm)しか得られず、窒素添加率3300ppm時のオゾン濃度120g/m<sup>3</sup>(56000ppm)に対して1/6以下のオゾン濃度しか得られないことが示されている。また、明細書には窒素ガスの代わりにアルゴンガスを高純度酸素に加えたが、アルゴン混合率に依存せず20g/m<sup>3</sup>(9333ppm)程度のオゾン濃度しか得られず、アルゴンガスによるオゾン濃度を高められる効果がないことが示されている。

## 【0004】

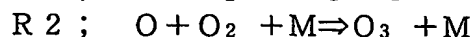
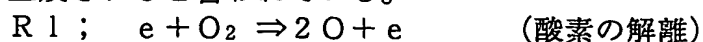
また、特許文献3において、オゾン発生装置には、TiO<sub>2</sub>膜を誘電体の放電面に形成したものがあある。高純度窒素ガスの添加の代わりに発生器内の誘電体の放電面に金属元素比率10wt%以上のチタン酸化物をコーティングしている。

## 【0005】

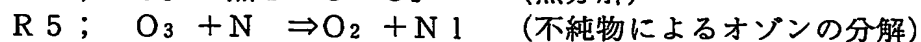
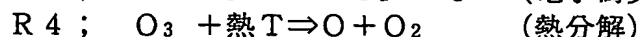
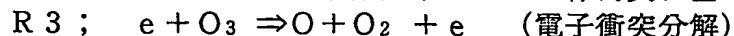
また、特許文献4において、最大オゾン濃度180g/m<sup>3</sup>が得られるオゾン装置では、経時的オゾン濃度低下を抑制するために、窒素添加量を0.01%~0.5%にすることが提案されている。

## 【0006】

従来技術において、無声放電によってオゾンガスを生成するメカニズムは、下記の反応式で生成されると言われている。



(酸素原子と酸素分子による三体衝突に基づくオゾン生成)



なお、N1はNと異なるものであることを示す。

## 【0007】

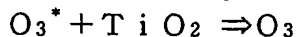
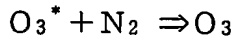
オゾンガスの生成は、R1の酸素分子から酸素原子に解離し、R2の酸素原子と酸素分子による三体衝突に基づくオゾン生成である。

生成したオゾンの分解は、R3の電子衝突分解、R4の熱分解、R5の不純物によるオゾンの分解等が考えられる。

発生器から取り出せるオゾンガスは上記R1～R5の反応式のバランス状態でオゾンガスが得られる。つまり、下記の式でオゾンガスが取り出せる。

$$\text{取り出せるオゾン} = (\text{R1} * \text{R2}) - (\text{R3} + \text{R4} + \text{R5} + \dots)$$

また、先行技術では上記高純度酸素の場合、上記のオゾン生成機構で生成したオゾンは運転していると、経時的にオゾン濃度が低下するため、原料ガスに窒素ガスを添加もしくは放電電極面に光触媒であるTiO<sub>2</sub>を塗布することで下記の反応が生じ、経時的にオゾン濃度の低下が防止されるとされている。



## 【0008】

【特許文献1】特公平6-21010号公報（第1—4頁、第1図）

【特許文献2】特許第2641956号公報（第1—4頁、第2—3図）

【特許文献3】特開平11-21110号公報

【特許文献4】特許第2587860号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

特許文献1、特許文献2と特許文献3では、オゾン濃度が比較的低い濃度略120g/m<sup>3</sup>でのオゾン濃度を安定に得るためのものになっている。

なお、それぞれの従来技術においては、下記のような異なった事象が明記されている。特許文献1では、窒素ガス添加以外のガスとしてヘリウム、アルゴン、又は二酸化炭素のガスも効果があると提示されているが、特許文献2では、高純度酸素の場合、アルゴンガスでは効果が無いことが示されている。

特許文献1では、第2原料ガスの添加量を10000ppm～100000ppmとしているが、特許文献2のものでは、200ppm～3300ppmと異なっている。

特許文献1では、高純度酸素では1時間程度の運転で濃度低下しているのに対して、特許文献3のものでは、7時間程度の運転後の濃度低下と異なっている。

## 【0010】

以上のように、装置で発生したオゾンを酸素ガスに窒素ガス等を添加することで、オゾン濃度の経時的低下を抑制する従来技術は、条件によって結果と効果においてバラツキがあり、特許文献1、特許文献2と特許文献3について実験的に確かめたが、特許文献1と特許文献3については実証出来なく、窒素以外の希ガス（ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等）単独の添加では効果がないことが判明した。

特許文献1および特許文献4においては、いずれもオゾン濃度低下は経時的な低下としているが、一旦低下すると、元のオゾン濃度に戻らないことが記載されている。元のオゾン濃度に戻らないということは経時的な低下とは判断出来なく、窒素の添加の役目は不明であった。

## 【0011】

さらに、窒素添加率が略0.15%（1500ppm）以上を添加すると、無声放電によってオゾンガス以外にN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、N<sub>2</sub>OのNO<sub>x</sub>副生ガスが多量に生成される。



また、多量のNO<sub>x</sub>副生物が生成されると、NO<sub>x</sub>ガス成分と原料ガス中に含まれる水分との反応により硝酸（HNO<sub>3</sub>）クラスタ（蒸気）が生成され、酸素、オゾンガスとともに微量のNO<sub>x</sub>ガス、硝酸クラスタが混合した状態でオゾン化ガスが取り出せる。この

微量の硝酸クラスタ量が数百 ppm 以上含まれると、オゾンガス出口配管であるステンレス配管の内面を硝酸によって酸化クロム等の錆びが析出され、クリーンオゾンガスに金属不純物が混入し、半導体製造装置用反応ガスとして金属不純物が半導体の製造に悪影響を及ぼすとともに、生成した微量の硝酸クラスタが半導体製造装置の「オゾンによるシリコン酸化膜のエッチング処理」や「ウェハー等のオゾン水洗浄」に反応毒として悪影響をもたらす問題点があった。

#### 【0012】

従来技術でのオゾン装置では、取出すオゾン濃度が低く、 $200\text{ g/m}^3$  以上の高濃度を取出すために、窒素添加率を増やす方法もしくはガス流量を下げる方法しかなかった。窒素添加率を増やす方法では上述したように、 $\text{NO}_x$  による副生物ガスが増える問題があった。

また、ガス流量を下げると、オゾン発生量が極端に少なくなり、オゾンを利用する側での生産効率が悪くなるなどの問題点があった。

さらに、最新の「オゾンによる酸化膜のエッチング装置」や「ウェハー等のオゾン水洗浄」においては  $200\text{ g/m}^3$  以上の高濃度のオゾン濃度が必要とされ、オゾン発生量的にはユーザ側の生産上の採算ベースで数十  $\text{g/h}$  以上のオゾン容量の持つオゾン装置の要求があり、しかも半導体製造装置においては硝酸等の反応毒物質の少ない装置を必要とされている経緯がある。

#### 【0013】

また、オゾンガスの生成効率をアップさせるために、約 1% 程度の微量  $\text{N}_2$  ガスを添加しているが、発生器内で放電によって  $\text{N}_2$  ガスが  $\text{NO}_x$ 、硝酸クラスタ（蒸気）に変換される。

そのため、放電空間（放電領域）ではガス流速が遅いほど、もしくは放電電力を注入すればするほど、窒素酸化物である  $\text{NO}_x$  生成量が増えるため、オゾン生成効率が低下して取出すオゾン濃度が低下するなどの問題点があった。

#### 【0014】

この発明は、上述のような課題を解決するためになされたもので、窒素ガスもしくは窒素副生物質を含まなくても、オゾン発生効率を的確に向上できるオゾン発生装置及びオゾン発生方法を提供しようとするものである。

また、酸素ガスに微量の窒素ガスを含有させてオゾン生成反応を促進させるオゾン発生装置及びオゾン発生方法を提供しようとするものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0015】

この発明に係わるオゾン発生装置は、第 1 の電極と、上記第 1 の電極に対向して放電領域を形成する第 2 の電極と、酸素ガスを原料ガスとして供給する原料ガス供給手段と、上記放電領域の誘電体又は上記電極に設られ、バンドギャップ  $2.0\text{ eV} \sim 2.9\text{ eV}$  の光触媒物質を含んだ触媒物質とを有し、上記第 1 の電極と上記第 2 の電極との間に電源から交流電圧を印加して上記放電領域に放電電力を注入し、上記原料ガス供給手段より上記放電領域に酸素ガスを供給し、放電により上記触媒物質に少なくとも  $420\text{ nm}$  以上の放電光を照射させ、上記触媒物質を励起させて上記放電領域を通過する上記酸素ガスを解離させ、かつ上記酸素ガスが通過する上記放電領域のガス圧力を略  $0.1\text{ MPa} \sim$  略  $0.4\text{ MPa}$  に維持させて、上記酸素ガスを結合処理しオゾンガスを発生させるようにしたものである。

また、上記酸素ガスに窒素ガスを含有させ、オゾン生成反応を促進させるようにしたものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0016】

この発明のオゾン発生装置よれば、窒素ガスを添加しない酸素ガス主体の原料ガスでオゾン発生効率を的確に向上することができ、 $\text{NO}_x$  等の副生物質を含まないクリーンなオゾンガスを得ることができる。

また、上記酸素ガスに微量の、具体的には、10ppm～数100ppmの窒素ガスを含有させることにより、オゾン生成反応を促進させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

実施の形態1.

この発明による実施の形態1を図1ないし図6について説明する。図1は実施の形態1におけるガス系統の構成を示すブロック図である。図2は実施の形態1におけるガス系統に酸素ガス以外に希ガス等の補助原料ガスを加えた構成を示すブロック図である。図3は実施の形態1におけるオゾン濃度特性を示す特性図である。図4は実施の形態1における酸素分子と光触媒とによる酸素分子の解離メカニズムを示す模式図である。図5は実施の形態1における酸素原子と酸素分子との三体衝突によるオゾンの生成メカニズムを示す模式図である。図6は実施の形態1のオゾン発生器断面における酸素ガスからオゾン生成までのメカニズムを示す模式図である。なお、明細書中で各図中、同一符号は同一又は相当部分を示す。

【0018】

この発明のオゾン発生装置は、 $200\text{ g/m}^3$  以上の高濃度オゾンガス、半導体製造装置や洗浄装置等のクリーンなオゾンガス、 $\text{NO}_x$ 等の副生物を無くしたオゾンガス、又はオゾン生成効率のよい装置を必要とするところに有効である。

【0019】

図1において、純度99.99%以上の酸素（原料ガス）を供給するA種原料供給系100は、高純度酸素ポンプ10、減圧弁13、開閉弁15で構成される。原料ガスのガス量を調整する流量調整器（MFC）19を介して、原料ガス25がオゾン発生器300に供給される。

【0020】

図2においては、酸素（原料ガス）を供給するA種原料供給系100に加え、純度99.99%以上の窒素ガスを含まない放電の発光強度を強めるための希ガス等の補助原料ガスを所定流量供給するB種原料供給系200を有している。B種原料供給系200は高純度アルゴンポンプ20、減圧弁21、開閉弁22で構成され、酸素ガス17に対して補助原料ガス25bを10000ppm程度供給した。第1原料ガスのガス量を調整する流量調整器（MFC）19および補助原料ガス量を調整する流量調整器（MFC）23を介して、原料ガス25がオゾン発生器300に供給される。

【0021】

オゾン発生器300には電極301a、301bおよび両電極の対向側に誘電体302が設けられている。誘電体302および電極301bのガス通路面（放電領域の壁面＝反応空間の壁面）にはバンドギャップ2.0eV～2.9eVの光触媒物質を塗布又は吹付けして固着した構成になっている。図1で、オゾン発生器300はA種原料供給系から原料ガス25が供給され、オゾンガス26に変換して圧力調整器（APC）400を介し外部600に出力するようになっている。

【0022】

あるいは、図2で、オゾン発生器300はA種原料供給系から酸素ガス17とB種原料供給系から500ppm程度の微量の補助原料ガス25bが供給され、オゾンガス26に変換して圧力調整器（APC）400を介し外部600に出力するようになっている。アルゴン、キセノン、ヘリウム等の希ガスである補助原料ガスは放電光の発光強度を強めてオゾン生成反応を促進させるものである。

【0023】

オゾン発生器300にオゾンを発生させるためのオゾン電源500は、主としてコンバータ部501、インバータ部502およびトランス部503で構成されており、オゾン発生器300の電極301a、301b間に高電圧の交流電圧を印加させ、電極間に誘電体を介した無声放電（誘電体バリヤ放電）を発生させる構成になっている。

【0024】



反応空間である放電領域で光波長 420～620 nm の強力な放電光と光触媒の相互作用で、原料ガスの 1 部の酸素ガスを酸素原子に解離し、反応空間のガス圧力を略 0.1 MPa～略 0.4 MPa の圧力に維持して、解離した酸素原子と他の酸素分子との結合作用を促進させて、高濃度のオゾンガスに変換させられるようになっている。また、オゾン発生器 300 は放電によって発熱する電極を冷却するために、水等による冷却手段を有しているが、ここでは冷却手段は省略して図示している。また、図示した放電セル部は 1 セルのみを示しているが、実際の装置では、図示の放電セルを多段に積層し、ガス通路を並列的に流せるようにして、複数個の放電セルに放電をさせる構成にしている。

#### 【0025】

実施装置では両面電極を冷却できるタイプで、ギャップ長 0.1 mm、放電面積約 750 cm<sup>2</sup> で構成したオゾン発生器 300 とオゾン電源から放電電力 W を約 2000 W まで注入し、オゾン発生器 300 に注入する原料ガス 25 として、純度 99.99% 以上の酸素ガス 17、もしくはこれに加えて補助原料ガスボンベ 20 からアルゴン等の希ガスを添加させたものとした。上記の条件でオゾン濃度特性を測定した。

#### 【0026】

上記の発生器の設定条件において、装置の許容性能評価基準として、下記の設計基準を定めた。

・放電電力 2 kW で、原料ガス 10 L/min でオゾン濃度 C が 200 g/m<sup>3</sup> (9333 ppm) 以上のオゾンガスが取り出せること。

つまり、上記の条件でのオゾン発生量 Y (g/h) は 120 g/h 以上の発生量が得られること。

そのためには、実際に取り出せるオゾン収率 X (g/kWh) は下記値以上必要である。

$$X = (120 \text{ g/h}) / (2 \text{ kW}) = 60 \text{ g/kWh}$$

オゾン発生器自身のオゾン収率 X0 と実際に取り出せるオゾン収率 X との比を 50% とすれば、オゾン発生器自身のオゾン収率 X0 は 120 g/kWh 以上必要である。

そのためには、オゾン生成効率  $\eta$  (mg/J) は下記のように計算され、

$$\eta = (120 \text{ g/kWh}) / (60 \cdot 60 \text{ S}) / 1000 \\ = 0.033 \text{ (mg/J)}$$

0.033 mg/J 以上のオゾン生成効率  $\eta$  が必要である。

この値を 1 つの装置の許容基準として、オゾン発生装置および原料ガスの選定基準にする。

#### 【0027】

酸素ガスに窒素ガスを添加した従来のオゾン装置においては、オゾン生成効率  $\eta$  が 0.033～0.035 mg/J 以上の条件は、図 20 に示したように窒素添加率  $\gamma$  は約 1.5% 以上必要であった。

それに対し、実施装置においては、窒素ガスを添加しない高純度原料ガスのみを装置に供給して、図 3 に実測点を結ぶ曲線で示すオゾン濃度特性が得られた。この場合のオゾン生成効率は、0.039 mg/J となり、窒素ガスのみを 1% 添加した場合のオゾン濃度特性に対して同等もしくはそれ以上のオゾン濃度が取り出せることが分かった。

また、オゾン生成効率  $\eta$  がアップして 200 g/m<sup>3</sup> 以上の高濃度オゾンが得られることが分かった。

その結果として、原料ガスに窒素ガスを添加させないため、放電によって副生物としての N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> や NO の NO<sub>x</sub> 生成量をなくすることができ、NO<sub>x</sub> と水分との結合による硝酸 (HNO<sub>3</sub>) クラスタをなくすることができ、オゾン出口配管部等のステンレス金属面と硝酸による金属不純物の生成量をなくすることができた。

#### 【0028】

これらの実施装置と、原料ガスの放電による化学反応過程と、放電による放電光の波長と光触媒との光化学反応等を調べた結果、新規なオゾン生成機構でオゾンが生成できることが分かった。電極面に塗布した光触媒物質は放電光の強力な光を吸収するによって光触

媒物質内の価電子帯から電導帯へ電子がポンピングされ、光触媒物質自身が励起状態になり、励起した光触媒は価電子帯で正孔（ホール）ができる。この励起した光触媒と酸素分子が接触すると、酸素分子の電子と光触媒の正孔との反応（酸素分子の酸化反応）で酸素分子の解離作用が促進され、解離された酸素原子と酸素分子との結合作用の促進によってオゾンが生成される。

#### 【0029】

この発明である光触媒反応機能におけるオゾン生成メカニズムについて、図4において、酸素（分子）ガスの解離メカニズム、図5において、酸素原子と酸素分子からのオゾン生成メカニズム、および図6において、実施装置の酸素ガスからオゾン生成までのメカニズムを示し、放電によって、酸素ガスからオゾンが生成される動作、作用について説明する。最初に酸素分子は図21のように、紫外光245nm以下の波長で連続スペクトルの光吸収スペクトル（紫外線波長130～200nm）をもっており、酸素分子が紫外光245nm以下のエキシマ光を吸収することで酸素原子に解離し、この解離した酸素原子と酸素分子と第三物質との三体衝突（反応式R2）でオゾンが生成されることは、紫外線を出すエキシマランプ等で知られている。しかし、オゾン発生器のような、酸素ガスを主体にした1気圧以上の高気圧中の無声放電では紫外光245nm以下のエキシマ光の発光は全くない。そのため、無声放電光による酸素原子の解離およびオゾン生成の反応過程は考えられない。

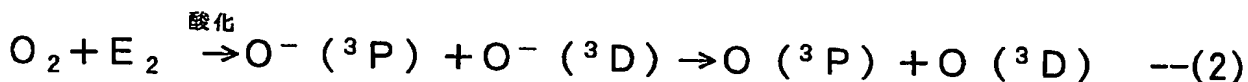
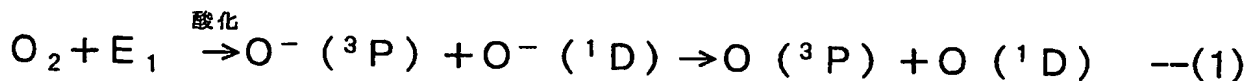
#### 【0030】

図4は、無声放電中での光触媒の分子構造と酸素分子の解離メカニズムを模式的に示している。光触媒物質と放電光による光触媒反応機能の動作と作用について説明する。無声放電の空間中の電極等の壁面に光触媒を塗布すると、光触媒の分子構造は図4に示すように、バンドギャップ以上のエネルギーを有する無声放電光を吸収する。そうすると、光触媒は価電子帯から電子が飛び出し電導帯へ移動する。電子が移動した価電子帯では正孔（ホール）が形成される。電導帯に移動した電子は周囲に移動するか、放電領域に電子放出をするかで寿命が終る。つまり、電導帯に移動した電子は非常に寿命が短く数十pssecである。価電子帯の正孔は電導帯に移動した電子が再結合で戻ってこない限り、存在続けるため、正孔の寿命は200～300nssecと長い。この正孔が存在する励起状態の光触媒と酸素分子が量子的に接触すると、酸素分子の共有電子を奪いとり、酸素分子を物理的に解離する（光触媒による酸素の吸着解離現象）。

#### 【0031】

この酸素分子の光触媒による解離反応式は下記のようになり、酸素ガスを解離するためには、次の2つの解離反応があります。

#### 【化1】



#### 【0032】

光触媒物質の材質によってエネルギー準位バンドは、価電子帯と電導帯との間（禁止帯）のバンドギャップエネルギーが表1のように異なる。

【表1】

表1-(a)

	石英 ( $\text{SiO}_2$ )	アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	$\text{TiO}_2$ (アナターゼ)	$\text{TiO}_2$ (ルチル)	酸化タング ステン ( $\text{WO}_3$ )
エネルギーギャップ	7.8eV	7.0eV	3.2eV	3.0eV	2.8eV
光触媒効果の吸収波長	159nm (真空 紫外)	177nm (真空紫 外)	388nm (紫外)	413nm (可視)	443nm (可視)

表1-(b)

	酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{In}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{TiO}_8$
エネルギーギャップ	2.2eV	2.07eV	2.2eV	2.5eV	<2.8eV
光触媒効果の吸収波長	564nm (可視)	600nm (可視)	564nm (可視)	496nm (可視)	443nm (可視)

表1-(c)

	$\text{PbO}$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{FeTiO}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$
エネルギーギャップ	2.8eV	2.8eV	2.8eV	2.8eV	3.0eV
光触媒効果の吸収波長	443nm (可視)	443nm (可視)	443nm (可視)	443nm (可視)	413nm (可視)

表1-(d)

	$\text{SrTiO}_3$	$\text{ZnO}$	$\text{BaTiO}_3$	$\text{CaTiO}_3$	$\text{SnO}_2$
エネルギーギャップ	3.2eV	<3.3eV	3.3eV	3.4eV	3.6eV
光触媒効果の吸収波長	388nm (紫外)	376nm (紫外)	376nm (紫外)	365nm (紫外)	344nm (紫外)

## 【0033】

表1-(a)～表1-(d)において、アルミナセラミック、石英のバンドギャップは7.0eV、7.8eVであり、この物質を光で励起状態にするための光吸収波長は177nm以下もしくは159nm以下の真空紫外光領域であるため、酸素又は酸素とアルゴンガスとの無声放電では177nm、159nmの光を発光することはできない。

また、バンドギャップ3.0eV～3.6eVの光触媒では光吸収波長は、413nm～344nmの紫外光であるため、窒素を含んだ無声放電ではこの紫外領域の光波長を発光(放電)する能力を有するが、酸素又は酸素とアルゴンガスとの無声放電ではこの紫外領域の光波長を発光する能力は弱いことが判明した。

## 【0034】

さらに、バンドギャップ2.0eV～2.9eVの光触媒では光吸収波長は428nm～620nmの可視光であるため、窒素を含まない酸素又は酸素とアルゴンガスの無声放電はこの可視光領域の光波長を発光する能力(放電)を有している。そのため、オゾン発生器の電極面(壁面)にバンドギャップ2.0eV～2.9eVの光触媒を塗布すると、窒素を含まない酸素又は酸素とアルゴンガスの放電光を吸収して、光触媒が励起され、励起された光触媒と酸素ガスの吸着解離作用で酸素が解離できることが判明した。さらに解離した酸素原子と酸素分子の三体衝突で結合作用が促進される働きでオゾンが生成できることが分かった。

## 【0035】

なお、ここで、光触媒のバンドギャップエネルギー {エネルギーギャップE (eV)}

と吸収光の波長  $\lambda$  (nm) の関係は次のとおりである。

$$\text{吸収光の波長 } \lambda \text{ (nm)} \leq 1240 / E \text{ (eV)}$$

エネルギーギャップ E (eV)	吸収光の波長 (nm)
3.6	344
3.5	354
3.4	365
3.3	376
3.2	388
3.1	400
3.0	413
2.9	428
2.8	443
2.7	459
2.6	477
2.5	496
2.4	517
2.3	539
2.2	564
2.1	590
2.0	620

また、上記エネルギーギャップ E (eV) と吸収光の波長  $\lambda$  (nm) に対する、窒素ガス又は酸素ガスによる放電光の分布範囲と強さを図 7 に示す。

#### 【0036】

上記のことからこの発明のオゾン発生装置においては、光触媒物質の材質を選択すると、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{FeTiO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  のいずれか 1 つ以上の材質を含んだものが良く、オゾン生成効率  $\eta$  が高く、高濃度のオゾンが得られることが判明した。

#### 【0037】

図 5 は解離した酸素原子と酸素分子との結合作用でオゾンが生成されるメカニズムを示す。酸素原子と酸素分子とが結合するには単に酸素原子と酸素分子との衝突では、有効にエネルギー授受できないため、有効に結合作用を促進させることができない。有効に結合作用を促進させるには、図 5 に示すように酸素原子と酸素分子との衝突と同時にエネルギー授受をするための壁等の第 3 物質 (M) との三体衝突が必要になる。



上記のような三体衝突を有効に促進するには、ガスの圧力を高め、ガス分子密度を高い状態にすることが有効である。実験からガスの圧力を 0.1 MPa 以上になると、急激に三体衝突が促進され、オゾン生成効率が高められる働きをすることが分かった。反応空間のガス圧力が 0.1 MPa より低下すると反応が著しく低下する。また反応空間のガス圧力が上昇するに従って、放電電圧が上昇し、0.4 MPa を超えると有効放電光が電極の全面に照射できなくなり、不適となる。反応空間のガス圧力は好ましくは略 0.2 MPa ～略 0.3 MPa の範囲である。

#### 【0038】

図 6 は実施装置のオゾン発生器断面における酸素ガスからオゾン生成までのメカニズムを示す模式図である。2 枚の電極 301a、301b と誘電体 302 および誘電体面に光触媒 303 を塗布した構成になっている。この図では誘電体 302 は両電極 301a、301b の対向面にそれぞれ設けており、両誘電体 302 の対向面にそれぞれ光触媒 303 を塗布した構成になっている。2 枚の電極 301a、301b 間の放電領域 (反応空間) はギャップが略 0.1 mm 程度で非常に狭いスリット空間になっている。その放電領域に

原料ガスである酸素ガス 25 を供給し、かつ 2 枚の電極 301 a、301 b 間に略数 kV の交流電圧を印加すると、放電領域全面に均一な無声放電が生じ、光強度が非常に強い放電光を発する。

#### 【0039】

この強い放電光が光触媒に照射されると、光触媒が、図 4 で示したように、励起状態になり、光触媒の価電子帯に正孔ができる。この励起状態の光触媒と酸素分子との接触で、光触媒が酸素分子から電子を奪う。そうすると、酸素分子が吸着解離し 2 個の酸素原子が生成される。生成された酸素原子と酸素分子との三体衝突でオゾンが生成される。生成したオゾンはガスが連続的に流され、オゾン 26 が取り出せるようになっている。所定流量における取り出せるオゾン量は、放電入力を増大させると放電光の光量が増し、オゾン濃度が増大する。また光触媒と光との接触面積が大きいほど、酸素と光触媒との吸着解離（量子効率）が増し、オゾン濃度が増大する。さらに、放電領域中のガス圧力を 0.1 MPa 以上にする事で、解離した酸素原子と酸素分子との三体衝突頻度が増大して、オゾン濃度が増大する。なお、放電ギャップ d を 0.1 mm 程度の短ギャップ化すると、放電電界強度が高められ、結果として、エネルギーの高い放電光が得られ、より波長の短い光を発することができるため、光触媒をより効率良く励起でき、オゾン濃度も高められる。

#### 【0040】

このように実施の形態 1 のオゾン発生装置は、窒素を含まない酸素を主体にした原料ガスで、従来の窒素を添加したオゾン装置と同等もしくはそれ以上の高いオゾン効率を得られ、高濃度で NO<sub>x</sub> 等の副生物質を含まないオゾンガス（クリーンオゾン）が生成でき、かつ、所定のオゾンを得るのに放電電力、放電電圧、電流が少なくでき、オゾン発生器およびオゾン電源がコンパクトになり、ランニングコストが少なくなる効果がある。

#### 【0041】

実施の形態 2.

図 8 は実施の形態 2 に用いるオゾン発生器を説明する断面模式図である。実施の形態 2 において、ここで説明する特有の構成および方法以外の構成および方法については、先に説明した実施の形態 1 における構成および方法と同様の構成および方法を具備し、同様の作用を奏するものである。誘電体 302 面に塗布又は吹付けた光触媒 303 は粉末状になっており、粉末粒子径は略 0.1 μm ~ 数十 μm、好ましくは数 μm 程度のものである。

#### 【0042】

図 8 において、窒素を含まない酸素を主体にした原料ガス 25 がオゾン発生器 300 に供給される。他の構成は、実施の形態 1 における図 1 と同等の構成となっている。

実施の形態 2 では、誘電体 302（又は電極 301）の放電面側に数 μm 程度の光触媒粉末（実施の形態 1 の光触媒物質の粉末）を塗布又は吹付することにより、放電領域で発する放電光と光触媒粒子との接触表面積を増大させることができる。そのため光触媒物質 303 による酸素分子の解離作用が促進され、効率良くオゾンが生成され、高濃度のオゾンが生成される。図 9 は単位誘電体電極面積あたりに光触媒 303 粉末を塗布した場合の放電光と光触媒 303 粉末との接触表面積を算出したものである。1 cm<sup>2</sup> の誘電体電極面に光触媒 303 粉末を塗布すると、放電光が当たる表面積は約 4.14 cm<sup>2</sup> に増大し、図 8 のように電極又は誘電体の両面に光触媒粉末を塗布すると、実放電面の面積に対し 8.28 倍の表面積が得られる。

#### 【0043】

実施の形態 2 において、単位誘電体電極面における光触媒と放電光との接触表面積 S とオゾン生成効率 η との関係は図 10 のようになった。上記の接触面積 S が増大するとオゾン生成効率 η が増大する。図 10 において特性 901 は光触媒がバンドギャップ 2.9 eV 以下の場合の特性であり、バンドギャップ 2.0 eV ~ 2.9 eV の範囲ではほぼ同等の特性を示す。特性 902 は光触媒のバンドギャップ 3.2 eV 以下の場合の特性、特性 903 は光触媒のバンドギャップ 3.4 eV 以下の場合の特性である。

図 10 から分かるように 2.9 eV をこえるバンドギャップを有する光触媒物質では有効にオゾン生成ができなく、光触媒の表面積を増やしても十分なオゾン生成が得られない結

果となった。

#### 【0044】

以上のように、実施の形態2では、放電領域の誘電体又は電極の壁面に、粒子径が略0.1  $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ の光触媒物質の粉末を固着させたので、実際の電極面積に比べ、放電光が当たる光触媒物質の表面積が数倍にアップし、より光触媒に放電光を当てることができる。そのため活性化された光触媒物質と酸素ガスとの接触によって酸素分子を酸素原子に解離させる作用が促進され、オゾン発生効率を的確により向上できる。結果として、コンパクトで安価な装置でオゾン発生装置を実現できる。

#### 【0045】

実施の形態3.

図11は実施形態3に用いるオゾン発生器を説明する断面模式図である。実施の形態3において、ここで説明する特有の構成および方法以外の構成および方法については、先に説明した実施の形態1における構成および方法と同様の構成および方法を具備し、同様の作用を奏するものである。誘電体電極面に略1  $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ の凹凸を形成し、上記凹凸を形成した誘電体電極面に上記光触媒粉末（粉末粒子径は略0.1  $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ ）を塗布又は吹付けたものである。

#### 【0046】

この実施の形態3では、誘電体302（又は電極301）の放電面を凹凸にし、凹凸を形成した誘電体電極面に実施の形態1で示した光触媒物質を塗布又は吹付けることにより、放電領域で発する放電光と光触媒粒子との接触表面積が増大され、酸素分子の解離作用が促進され、効率良くオゾンが生成され、高濃度のオゾンが生成される。実施の形態3では片面の誘電体のみ凹凸を形成し、光触媒物質を塗布するようにしたが、両誘電体302又は両電極301ともに形成すれば、より高濃度のオゾンが生成され、オゾン生成効率が増す。

#### 【0047】

以上のように、放電領域の誘電体又は電極の壁面に、略1  $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ の凹凸を形成し、上記凹凸を形成した壁面に光触媒物質を設けたので、実際の電極面積に比べ、光触媒物質の表面積が数倍にアップし、より光触媒に放電光を当てることができる。そのため活性化された光触媒物質と酸素ガスとの接触によって酸素分子を酸素原子に解離させる作用が促進され、オゾン発生効率を的確により向上できる。結果として、コンパクトで安価な装置でオゾン発生装置を実現できる。

#### 【0048】

実施の形態4.

図12は実施の形態4に用いるオゾン発生器を説明する断面模式図である。実施の形態4において、ここで説明する特有の構成および方法以外の構成および方法については、先に説明した実施の形態1における構成および方法と同様の構成および方法を具備し、同様の作用を奏するものである。厚み0.725mmのセラミック製の両誘電体302内に実施の形態1の光触媒物質の粉末（粉末粒子径は略0.1  $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ ）を体積比で略1%から略10%散りばめ混合させたものである。

#### 【0049】

図13は誘電体302の材質を厚み0.725mmのアルミナセラミック板にした場合の光波長に対する光透過率特性を示す図である。図13で分かるように、アルミナセラミック製の誘電体302は放電領域で発光した300nm～1000nmの光を透過する。この透過した放電光と光触媒によって光触媒が励起し、励起した光触媒の価電子帯の正孔と酸素分子が誘電体302を介して吸着解離し、オゾンが生成されていることが実験的に確かめられた。

#### 【0050】

この誘電体の透過を利用して誘電体302内に光触媒粉末を散りばめ、放電光が当たる光触媒の表面積を増大させるようにしている。励起した光触媒の価電子帯の正孔と酸素分子が誘電体を介して吸着解離し、オゾンが生成されるようにした。図14は実施の形態4

において、誘電体302に光触媒を添加する体積含有比率とオゾン生成効率比率を実験的に調べたものである。その結果、誘電体媒質に対する光触媒粉末の含有率は体積比で略1%から略10%が最もオゾン生成効率がアップすることが分かった。誘電体媒質内の光触媒粉末の含有比率を10%以上にすると、放電光が有効に光触媒当たらず、放電光が当たる見かけの表面積が少なくなるため、オゾン生成効率がダウンすると解釈される。

#### 【0051】

実施の形態4においては、放電面に直接、光触媒を塗布せずに、光を透過する誘電体媒質を介して塗布しているため、無声放電による光触媒への損傷を与えない利点がある。結果として装置の寿命が長くなる効果がある。また、光触媒の表面積も大きくできるので、オゾン生成効率も高くできる効果がある。実施の形態4においては、誘電体302媒質として厚さ0.725mmのセラミック板を採用したが、石英等のガラス製の誘電体にすれば、より放電光を透過しやすく、有効に光触媒を励起でき、結果としてオゾン効率がアップできる。なお、実施の形態4の光触媒物質粉末を含有させた誘電体に対して、実施の形態2又は実施の形態3を適用すればより効果的である。

#### 【0052】

以上のように、放電領域の誘電体を放電光が透過する誘電体とし、放電光が透過する誘電体に体積比で略1%～略10%の光触媒粉末を含有させたので、誘電体物質内に含有する光触媒が放電光に当たる表面積が実際の電極面積に比べアップでき、より光触媒に放電光を当てることができる。そのため活性化された光触媒と酸素ガスとの接触によって酸素分子を酸素原子に解離させる作用が促進され、オゾン発生効率を的確により向上できる。結果として、コンパクトで安価なオゾン発生装置を得ることができるとともに、装置の寿命が伸びる。

#### 【0053】

実施の形態5.

図15は実施形態5に用いるオゾン発生器を説明する断面模式図である。実施の形態5において、ここで説明する特有の構成および方法以外の構成および方法については、先に説明した実施の形態1における構成および方法と同様の構成および方法を具備し、同様の作用を奏するものである。2枚の電極301a、301bと厚み0.725mmのセラミック製の両誘電体302間に数十nmの光触媒物質を塗布又は吹付けたものである。

#### 【0054】

厚み0.725mmのセラミック製の誘電体302は、放電領域で発光した300nm～1000nmの光を図13のように透過する。この透過した放電光と光触媒303によって光触媒が励起され、励起された光触媒の価電子帯の正孔と酸素分子が誘電体を介して吸着解離され、オゾンが生成されていることが実験的に確かめられた。

#### 【0055】

この実施の形態5においては実施の形態1～3に比べオゾン生成効率 $\eta$ は低いが、光触媒を塗布しない電極でのオゾン発生量特性よりもアップすることが確かめられた。図16は実施の形態5におけるオゾン濃度特性(1502)と従来電極のオゾン濃度特性(1501)を示す。実施の形態5においては、放電面に直接、光触媒を塗布せずに、光を透過する誘電体媒質の裏側に塗布しているため、無声放電による光触媒への損傷を与えない利点がある。結果として装置の寿命が長くなる効果がある。

#### 【0056】

実施の形態5においては、誘電体302として厚さ0.725mmのセラミック板を採用したが、石英等のガラス製の誘電体にすれば、より放電光を透過し、有効に光触媒を励起でき、結果としてオゾン効率がアップできる。なお、実施の形態5の誘電体でカバーされた光触媒の固着に対して、実施の形態2, 3, 又は4を適用すればより効果的である。

#### 【0057】

以上のように、放電領域の電極に光触媒物質を設け、その光触媒物質の放電領域側を放電光を透過する誘電体で覆うようにしたので、寿命が長く、オゾン生成効率がアップし、高濃度オゾンを得るオゾン装置を実現することができる。

## 【0058】

実施の形態 6.

以上の各実施の形態では窒素ガスを添加させない酸素ガス又は希ガスを添加した酸素ガスを原料ガスとして、オゾン生成反応させ、 $\text{NO}_x$ 等の副生物質を含まないクリーンなオゾンガスを得る手法を説明したが、微量な $\text{NO}_x$ 等の副生物質を含んでも問題でない用途もある。そのため、微量な $\text{NO}_x$ 等の副生物質を含んでもオゾンの生成効率が上がれば、その方が好ましい場合がある。

## 【0059】

実施の形態 6 では、実施の形態 1～5 のオゾン発生装置において、酸素ガス又はそれを主体とするガスに、窒素ガスを微量、具体的には  $10 \text{ ppm}$ ～数  $100 \text{ ppm}$  ( $500 \text{ ppm}$ ) 添加させる。すると、オゾン生成反応が促進され、5～10%増加した高濃度オゾンが得られることが確認された。またこの程度の窒素ガスの添加であれば、 $\text{NO}_x$ 等の副生物質の発生は問題とならない。

## 【0060】

なお、以下に光触媒を用いないオゾン発生装置と比較するために、先行する参考例を示す。

検討にあたって、両面電極 301 を冷却できるタイプで、ギャップ長  $0.1 \text{ mm}$ 、放電面積約  $750 \text{ cm}^2$  で、誘電体 302 の材質はアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) とした放電セルを用い、光触媒を塗布しない構成にした図 17 で示したオゾン発生器 300 を使用した。オゾン電源 500 から放電電力  $W$  を約  $2000 \text{ W}$  まで注入し、高純度酸素に窒素添加した場合のオゾン濃度特性も徹底的に実験で調べた。

光触媒を塗布しない構成で、1) 窒素添加した場合、2) 高純度酸素のみの場合、3) 高純度酸素に希ガスを添加した場合のオゾン濃度特性について測定した。その結果の 1 例を図 18, 図 19 に示す。

## 【0061】

図 18 は、窒素添加率を  $0.01\%$  添加した場合 1700A、 $0.1\%$  添加した場合 1700B、および  $1\%$  添加した場合 1700C の放電電力に対するオゾン濃度特性を示す。また、破線 1700D は低電力密度である放電電力密度  $0.25 \text{ W/cm}^2$  条件を示し、破線 1700E は高電力密度である放電電力密度  $3 \text{ W/cm}^2$  条件を示す。(なお、図で単位 SLM は、standard L/min の意味で、 $20^\circ \text{ C}$  のときの  $\text{L/m}$  を示す。)

## 【0062】

図 19 は高純度酸素ガスのみ 2400A、およびアルゴンガス 2400C、キセノンガス 2400B を添加した場合の注入電力に対するオゾン濃度特性を示す。図 18 で得られた  $2000 \text{ W}$  でのオゾン濃度  $290 \text{ g/m}^3$  に対して、図 19 においては、いずれの原料ガスにおいても、 $10 \text{ g/m}^3$  のオゾン濃度しか得られず、アルゴンガス、キセノンガスの単独の添加においてはオゾン濃度、発生量を高められる効果はほとんどなかった。ここではアルゴン、キセノンガスについて示したがヘリウム、ネオン等の希ガスの添加についても同様の結果となった。

## 【0063】

窒素添加率  $\gamma$  とオゾン生成効率  $\eta$  との関係について実験特性を求めた結果、図 20 のようになり、その近似式は下記のとおりになった。

近似式  $\eta = 0.004310 \text{ g}(\gamma) + 0.033 [\text{mg/J}]$  となる。

この結果から窒素添加率  $\gamma$  が  $0\%$  であれば、オゾン生成効率  $\eta$  はほぼ  $0 \text{ mg/J}$  という驚異的な結果が得られた。

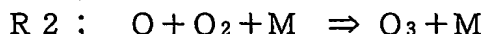
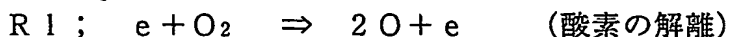
上記の一連の結果から窒素酸化物によるオゾン生成に起因する因子は、窒素酸化物ガスの光解離および窒素酸化物の光触媒作用による酸素ガス ( $\text{O}_2$  分子) 自身の解離促進作用による酸素原子の生成であることが解った。

## 【0064】

以下により詳細にオゾン生成に関する検討した結果を示す。上記の高純度酸素のみ、および希ガス等単独の添加においては、オゾン生成効率  $\eta$  が略  $0 \text{ mg/J}$  ということは、今



までオゾン生成メカニズムが下記の反応式 R 1, R 2 で言われていたが、根底から覆る結果となった。



(酸素原子と酸素分子による三体衝突に基づくオゾン生成)

#### 【0065】

その結論から、我々は窒素ガスとオゾンの関わりについて詳細に検討し、下記の推測を得た。

・オゾン発生器での露点は $-70 \sim -60$ 程度であり、原料ガスに含まれる水分は $3 \text{ ppm} \sim 10 \text{ ppm}$ 以上存在する。

・酸素分子を解離するための吸収光の波長は $130$ から $245 \text{ nm}$ の紫外線の連続スペクトルであり、窒素ガスの励起光は $300 \sim 400 \text{ nm}$ の紫外光であり、酸素分子を直接的に光解離はできない。

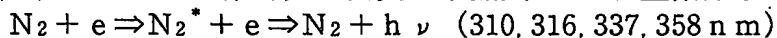
・窒素添加率によってオゾンガスを生成するメカニズムは窒素ガスの励起光 $300 \sim 400 \text{ nm}$ の紫外光以外に考えられない。

#### 【0066】

そのため、 $300 \sim 400 \text{ nm}$ の紫外光でオゾン原子を解離できる窒素化合物を調べた。その結果、下記の(1)放電による紫外光の発光と水蒸気 $H_2O$ 、窒素分子の電離メカニズム、(2) $NO_2$ によるオゾン生成メカニズムであることを確信得た。また、オゾン生成を抑制する(3) $NO_2$ による硝酸の生成メカニズムと、生成したオゾンの(4)オゾン分解のメカニズムがあり、この4つのメカニズムがオゾン発生器の無声放電領域で生じ、取り出せるオゾン濃度が決まる。

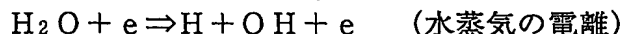
#### 【0067】

(1) 放電による紫外光の発光と水蒸気 $H_2O$ 、窒素分子の電離メカニズム



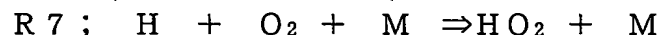
$N_2^*$ ; 窒素の励起

窒素ガスによる紫外光



#### 【0068】

(2-1)  $NO_2$ の熱触媒化学反応によるオゾンの生成メカニズム



#### 【0069】

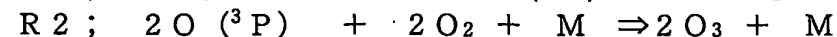
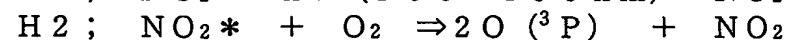
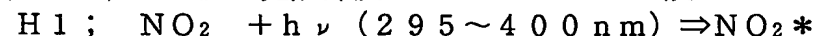
二酸化窒素 $NO_2$ と窒素の励起による $300 \text{ nm}$ 付近の紫外光で酸素原子 $O(^3P)$ ができ(R 6の反応)、生成された酸素原子 $O(^3P)$ が酸素分子 $O_2$ と三体衝突によりオゾンが生成される(R 2の反応)。R 6の反応結果で生成した一酸化窒素 $NO$ はR 7反応で生成した $HO_2$ ラジカルと反応して二酸化窒素 $NO_2$ が再生される(R 8の反応)。

つまり、原料ガスが無声放電領域を通過する時間の間、二酸化窒素 $NO_2$ は $R 6 \rightarrow R 7 \rightarrow R 8 \rightarrow R 6$ の反応サイクルを繰り返し再生される。

また、無声放電領域を通過する時間に同時に生成された酸素原子 $O(^3P)$ は酸素分子と三体衝突(R 2)でオゾンガスが生成される。

#### 【0070】

(2-2)  $NO_2$ の光触媒反応によるオゾンの生成メカニズム



#### 【0071】

二酸化窒素 $\text{NO}_2$ と、アルゴン等の放電光や窒素の放電光による300nm付近の紫外光とで、二酸化窒素 $\text{NO}_2$ が励起状態 $\text{NO}_2^*$ になる(H1の反応)。励起された $\text{NO}_2^*$ は酸素分子の解離エネルギー相当のエネルギーを酸素分子に与え酸素原子( $^3\text{P}$ )に解離し、二酸化窒素自身は基底状態の $\text{NO}_2$ に戻る。

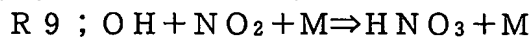
生成された酸素原子 $\text{O}(^3\text{P})$ が酸素分子 $\text{O}_2$ との三体衝突により、オゾンが生成される(R2の反応)。基底状態の $\text{NO}_2$ は再び上記放電光による300nm付近の紫外光により再度励起状態 $\text{NO}_2^*$ になる。

つまり、原料ガスが無声放電領域を通過する時間の間、二酸化窒素 $\text{NO}_2$ は $\text{H1} \rightarrow \text{H2} \rightarrow \text{H1}$ の反応サイクルを繰り返し再生される。

また、無声放電領域を通過する時間に同時に生成された酸素原子 $\text{O}(^3\text{P})$ は酸素分子との三体衝突(R2の反応)でオゾンガスが生成される。

#### 【0072】

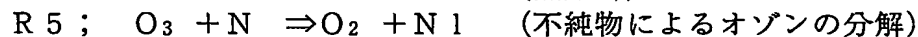
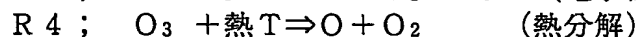
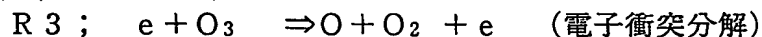
(3)  $\text{NO}_2$ による硝酸の生成メカニズム



二酸化窒素 $\text{NO}_2$ はオゾンを生成すると同時に硝酸 $\text{HNO}_3$ も同時に生成され(R9の反応)、酸素原子の生成を抑制し、オゾンの生成効率 $\eta$ を下げる。

#### 【0073】

(4) オゾン分解のメカニズム



R2の反応で生成したオゾンは、無声放電領域で電子衝突による分解(R3の反応)、熱によって分解(R4の反応)および水分、 $\text{NO}_x$ 等の不純物等によって分解(R5の反応)する。

#### 【0074】

そのため、発生器から取り出せるオゾンは、オゾン生成効率 $\eta$ に比べ、飽和する特性になる。

$$\begin{aligned} \text{取り出せるオゾン濃度} &= (\text{オゾン生成量}) - (\text{オゾン分解量}) \\ &= (\text{R2} - \text{R9}) - (\text{R3} + \text{R4} + \text{R5}) \end{aligned}$$

R3反応は無声放電の注入電力に対してリニアで増加するが、R9、R4、R5の反応は注入電力の増大によってランプ関数的に増加するため、高濃度のオゾンガスが取り出せなくなる原因になる。

#### 【0075】

取出せるオゾン濃度を高めるためにR3、R4を抑制する手段として、発生器内の放電ギャップ長を短ギャップ(0.1mm以下)にすること、電極面を冷却することで、取出すオゾン濃度を高めることは既に提案されている。

また、取出せるオゾン濃度を高めるためにR5を抑制する手段については、高純度の原料ガスで、原料ガスの露点の良い( $-50^\circ\text{C}$ 以下)の原料ガスを使用することはもう既に明らかな事実である。

#### 【0076】

以上の参考例の検討結果においては、窒素ガスもしくは窒素ガスから生成される $\text{NO}_2$ ガスがオゾン生成に寄与しており、(光触媒物質を用いない)高純度酸素のみで窒素ガスを添加しなければ、オゾンが生成出来ない。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0077】

【図1】この発明の実施の形態1におけるガスシステムの構成を示すブロック図である。

【図2】実施の形態1におけるガスシステムに酸素ガス以外に希ガス等の補助原料ガスを加えた構成を示すブロック図である。

【図3】実施の形態1におけるオゾン濃度特性を示す特性図である。

【図4】実施の形態1における酸素分子と光触媒とによる酸素分子の解離メカニズム

を示す模式図である。

【図5】実施の形態1における酸素原子と酸素分子との三体衝突によるオゾンの生成メカニズムを示す模式図である。

【図6】実施の形態1のオゾン発生器断面における酸素ガスからオゾン生成までのメカニズムを示す模式図である。

【図7】エネルギーギャップ $E$  (eV) と吸収光の波長 $\lambda$  (nm) に対する、窒素ガス又は酸素ガスによる放電光の分布範囲と強さを示す図である。

#### 【0078】

【図8】実施の形態2に用いるオゾン発生器を説明する断面模式図である。

【図9】実施の形態2における単位誘電体電極面積当たりの放電光が光触媒に接触する表面積を示す模式図である。

【図10】実施の形態2における単位誘電体電極面積当たりの放電光が光触媒に接触する表面積とオゾン生成効率の特性を示す特性図である。

【図11】実施形態3に用いるオゾン発生器を説明する断面模式図である。

【図12】実施の形態4に用いるオゾン発生器を説明する断面模式図である。

【図13】実施の形態4におけるセラミック板の放電光波長に対する光透過率特性を示す図である。

【図14】実施の形態4におけるセラミック板内に含有する光触媒の含有比率に対するオゾン生成効率比率の特性を示す図である。

#### 【0079】

【図15】実施形態5に用いるオゾン発生器を説明する断面模式図である。

【図16】実施の形態5における放電電力に対するオゾン濃度特性を示す図である。

【図17】参考例として示すオゾン発生器の構成図である。

【図18】参考例として、高純度酸素ガスに窒素ガスを添加した場合のオゾン濃度特性を示す特性図である。

【図19】参考例として、光触媒物質を用いないときの高純度酸素ガス、および高純度酸素に希ガス等の補助原料ガスを添加した場合のオゾン濃度特性を示す特性図である。

【図20】参考例として、窒素添加率 $\gamma$ に対するオゾン生成効率 $\eta$  (mg/J) の特性を示す図である。

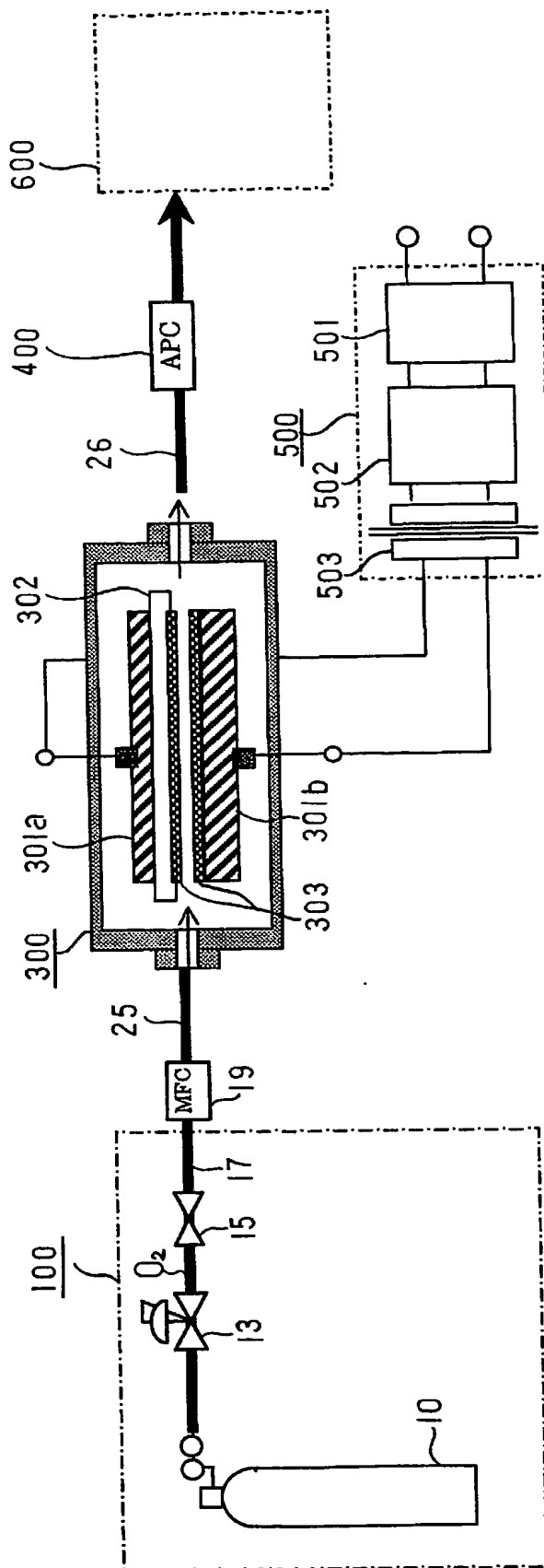
【図21】酸素ガスが解離可能となる、光波長と酸素分子のエネルギー吸収係数を示す特性図である。

#### 【符号の説明】

##### 【0080】

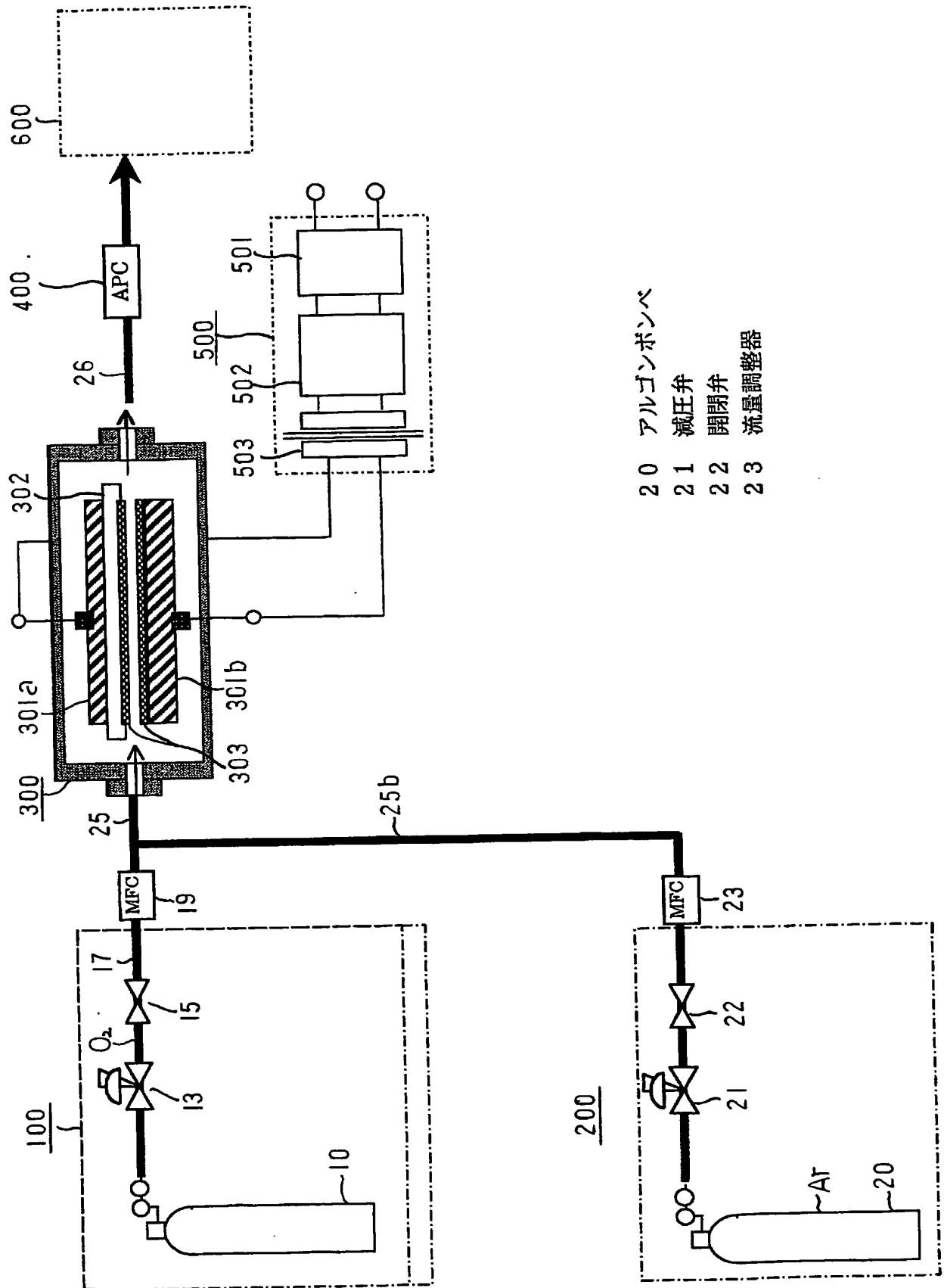
10	高純度酸素ボンベ	13	減圧弁
15	開閉弁	17	酸素ガス
19	流量調整器	20	アルゴンボンベ
21	減圧弁	22	開閉弁
23	流量調整器	25	原料ガス
25b	補助原料ガス	26	オゾンガス
100	A種原料供給系	200	B種原料供給系
300	オゾン発生器	301a, 301b	電極
302	誘電体	303	光触媒物質
400	圧力調整器	500	オゾン電源
501	コンバータ部	502	インバータ部
503	トランス部	600	外部。

【書類名】 図面  
【図1】

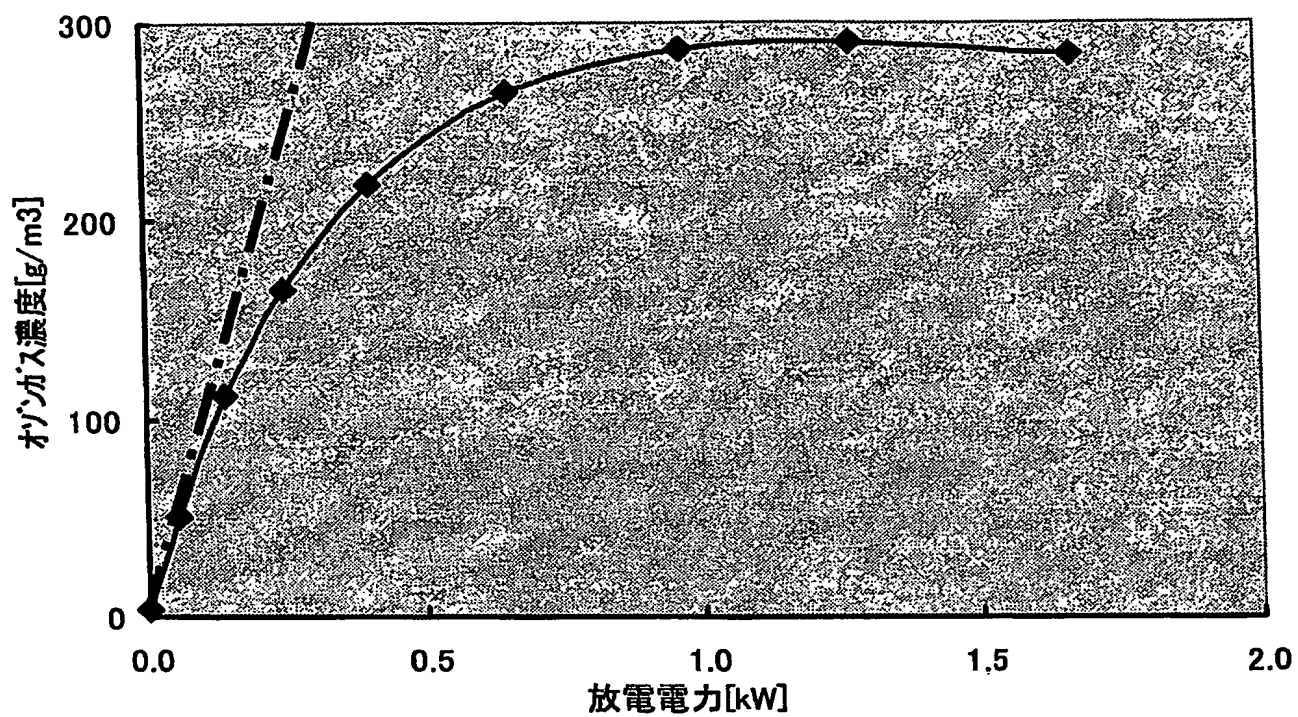


- |     |          |            |        |     |       |
|-----|----------|------------|--------|-----|-------|
| 10  | 高純度酸素ポンプ | 15         | 開閉弁    | 17  | 酸素ガス  |
| 19  | 流量調整器    | 25b        | 補助原料ガス | 26  | オゾンガス |
| 100 | A種原料供給系  | 301a, 301b | 電極     | 302 | 誘電体   |
| 303 | 光触媒      | 500        | オゾン電源  | 600 | 外部。   |
| 13  | 減圧弁      |            |        |     |       |
| 25  | 原料ガス     |            |        |     |       |
| 300 | オゾン発生器   |            |        |     |       |
| 400 | 圧力調整器    |            |        |     |       |

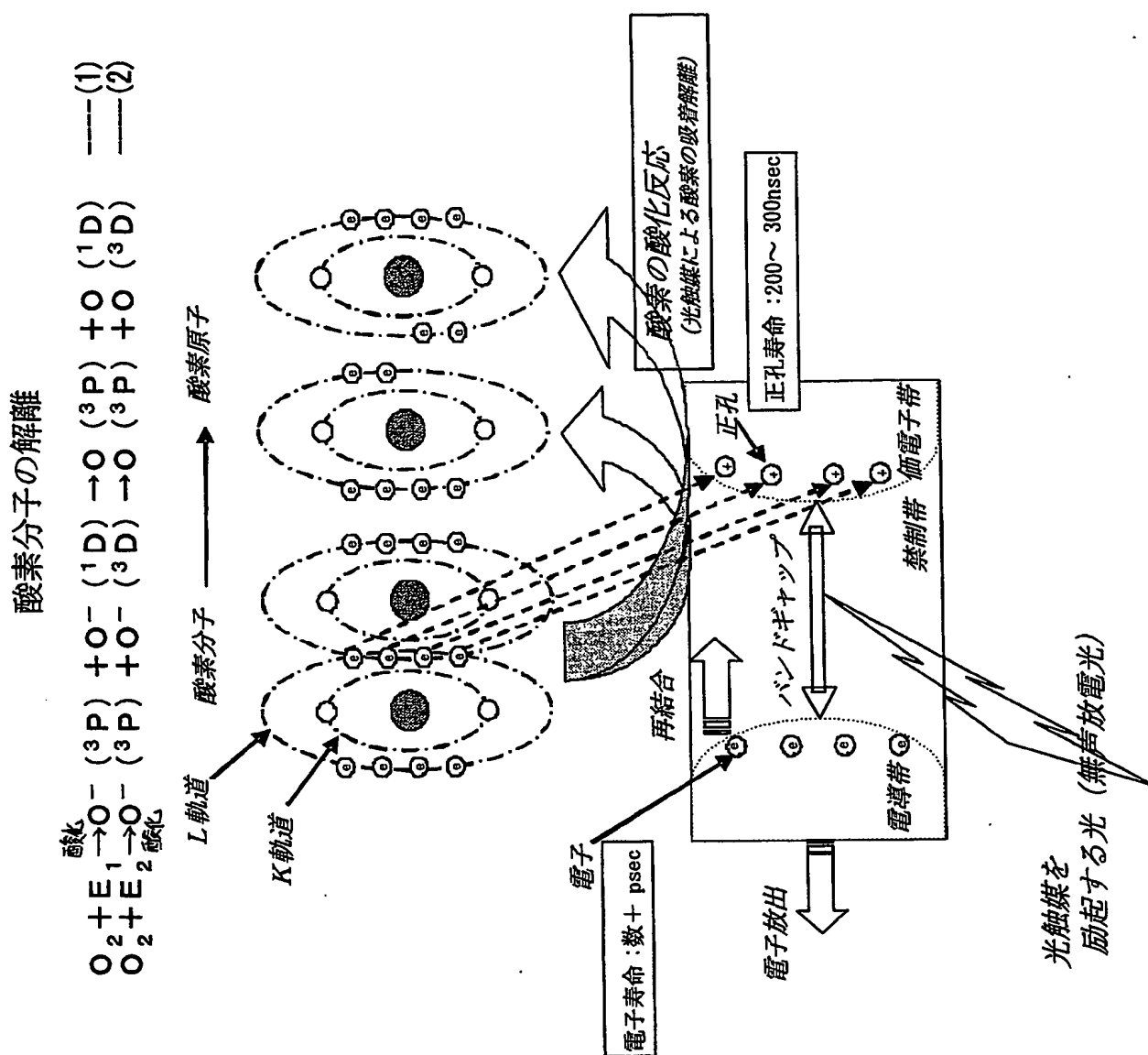
【図 2】



【図 3】

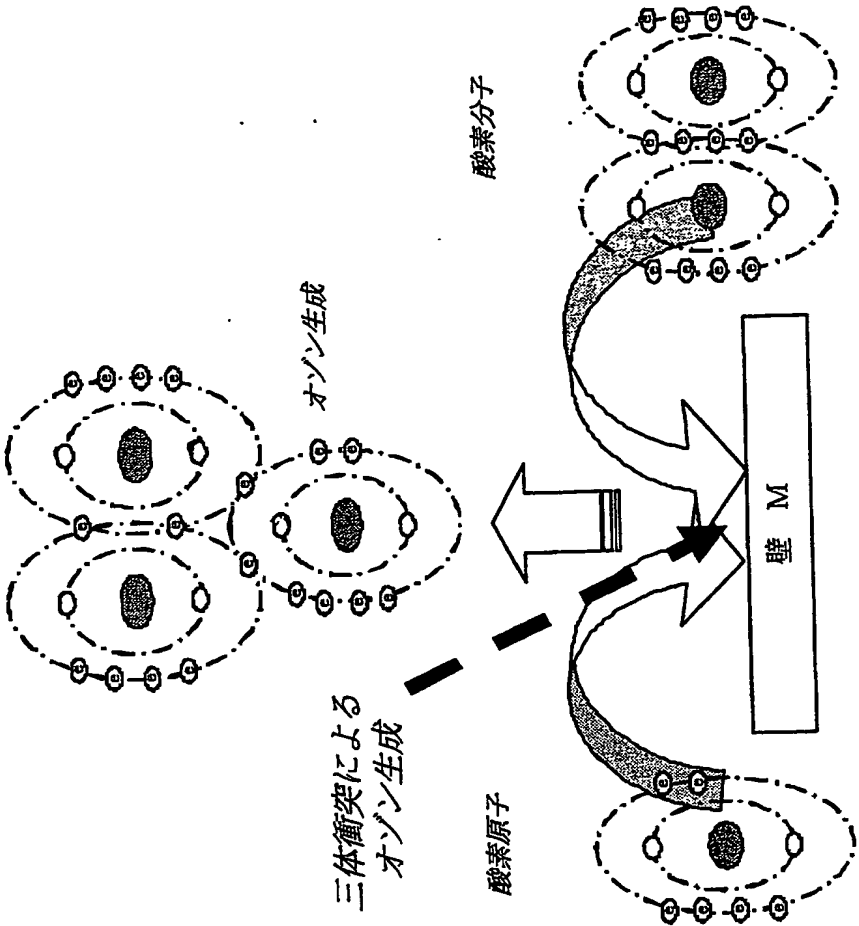


【図4】



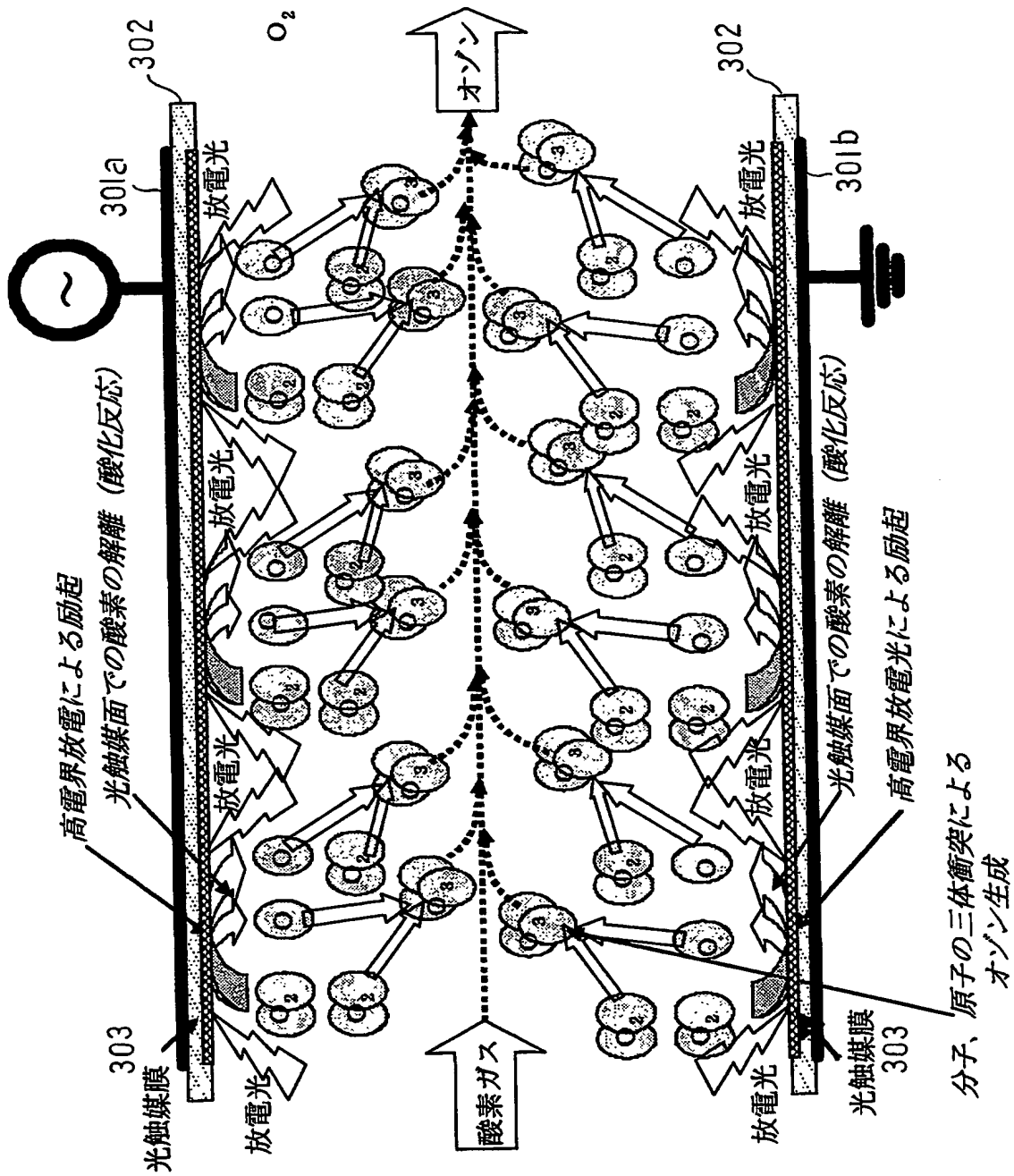
【図 5】

三体衝突によるオゾン生成

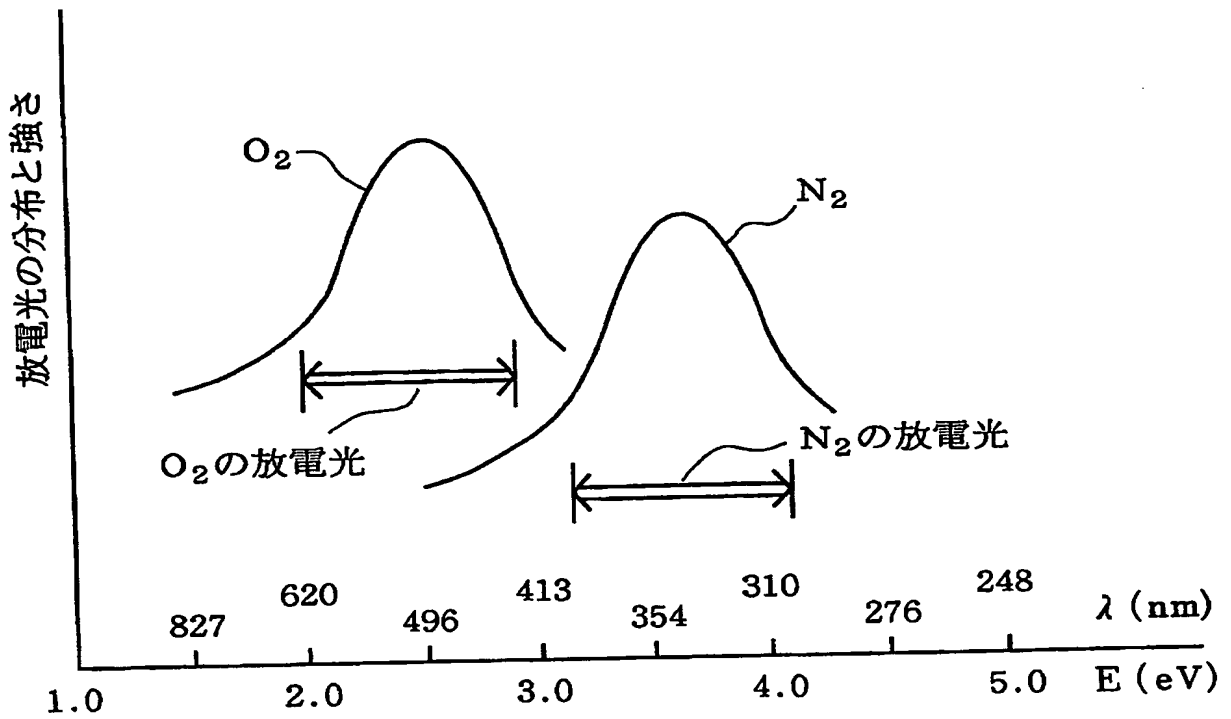




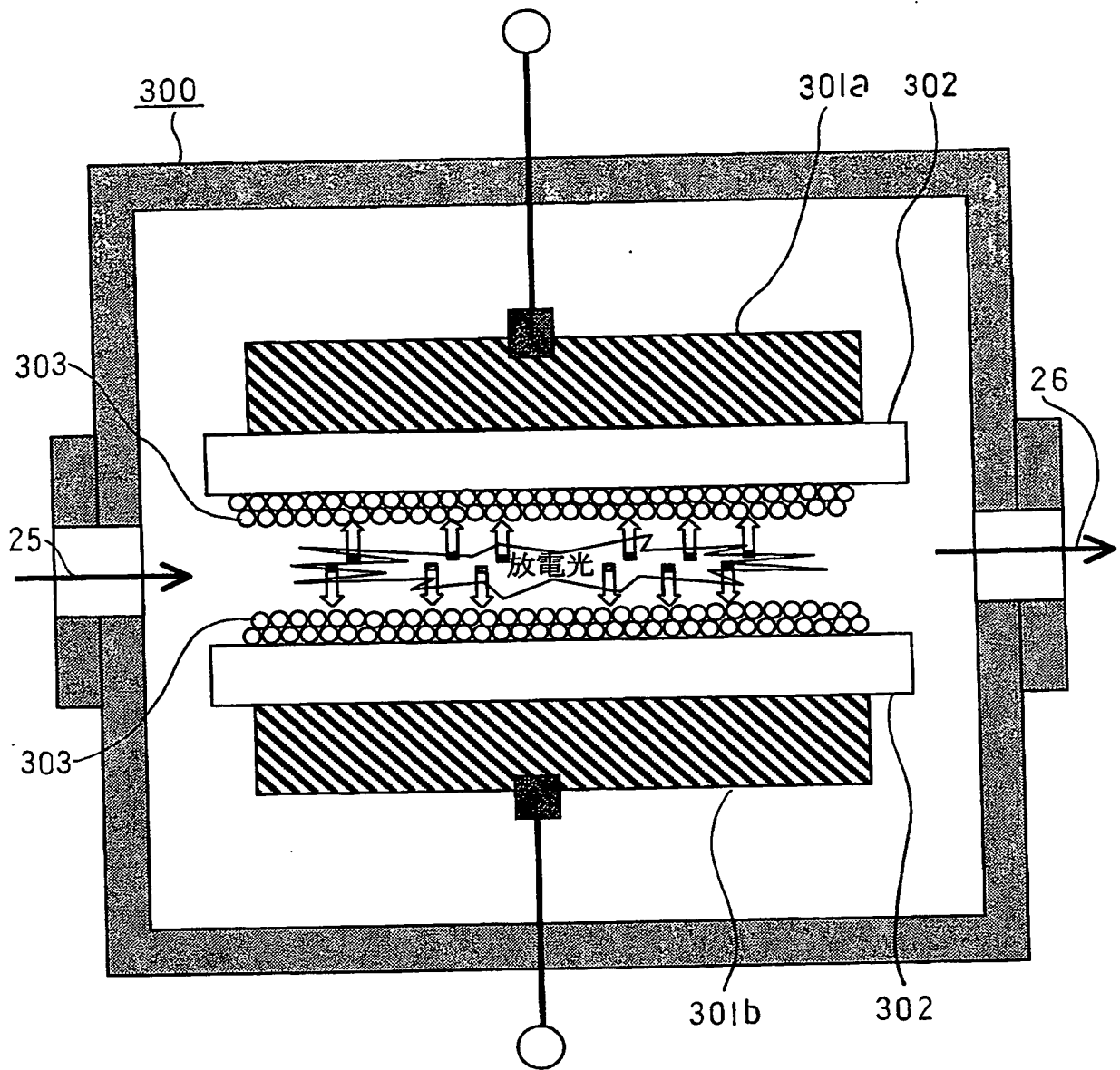
【図6】



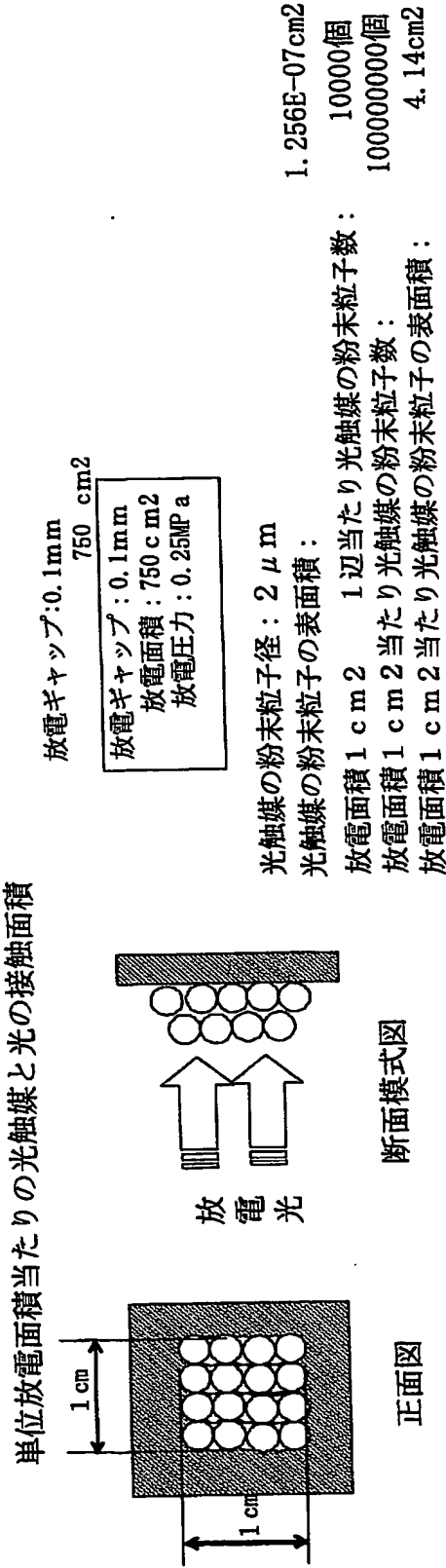
【図 7】



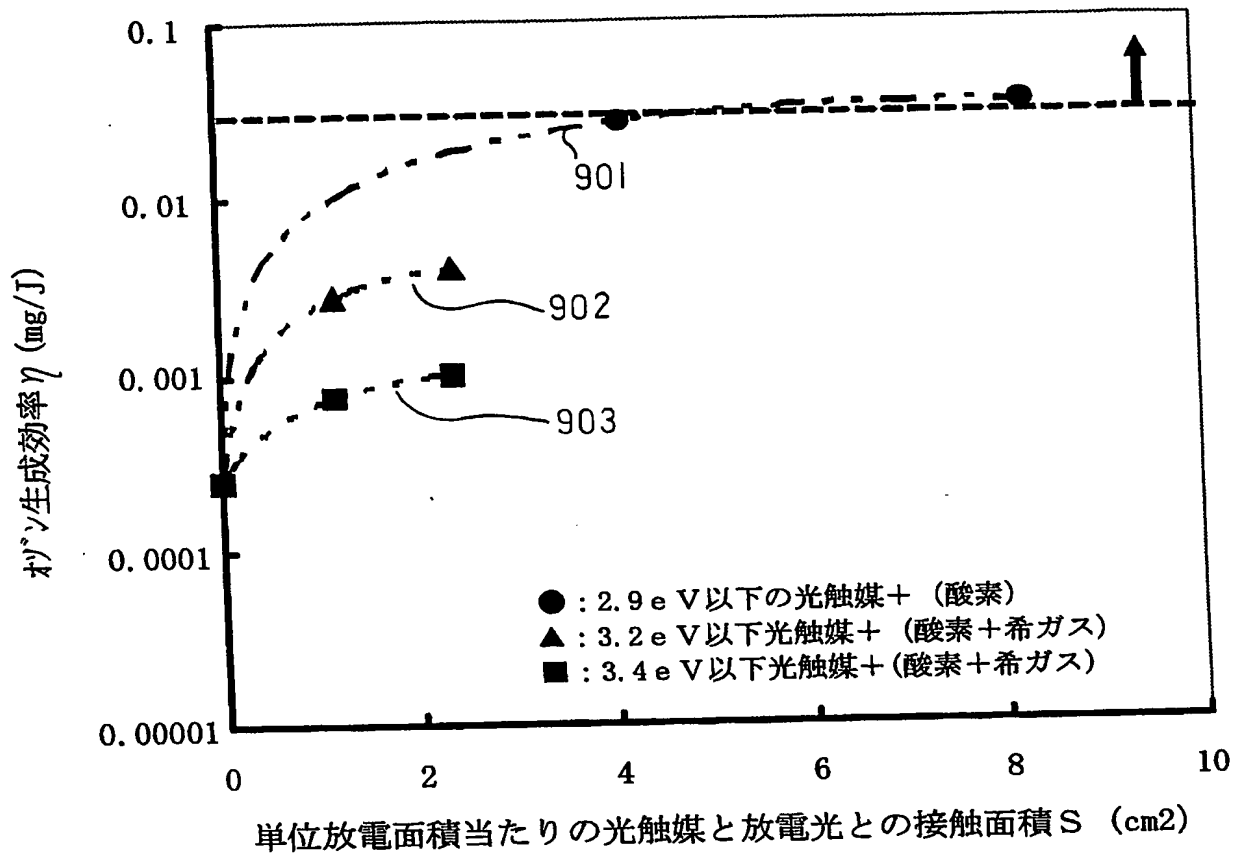
【図 8】



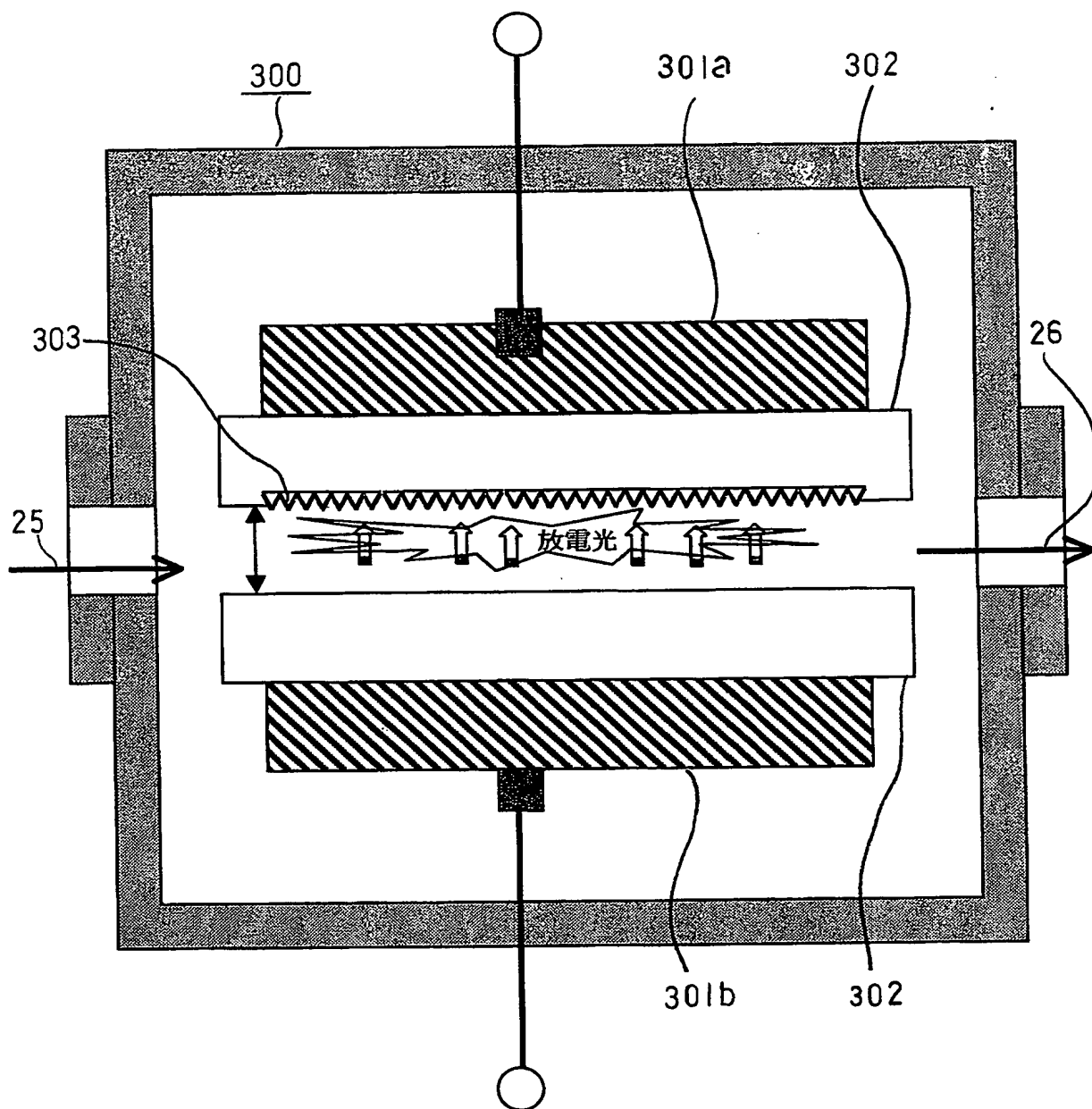
【図 9】



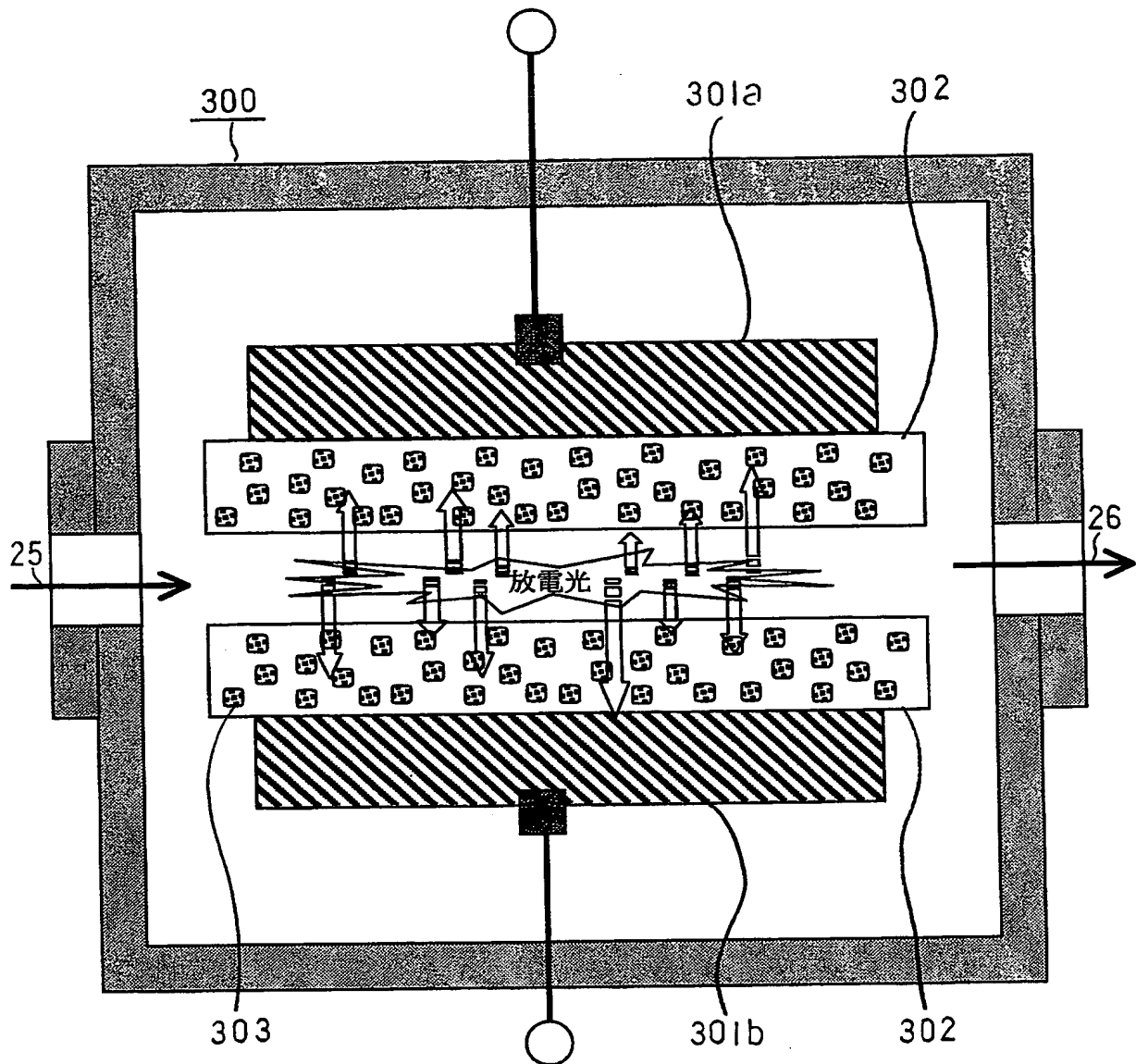
【図 10】



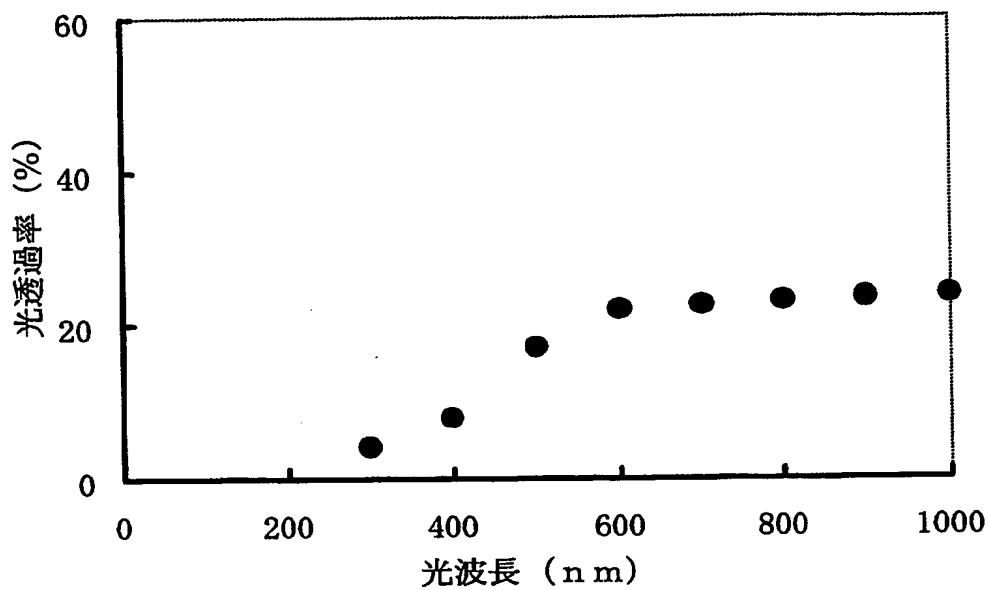
【図 11】



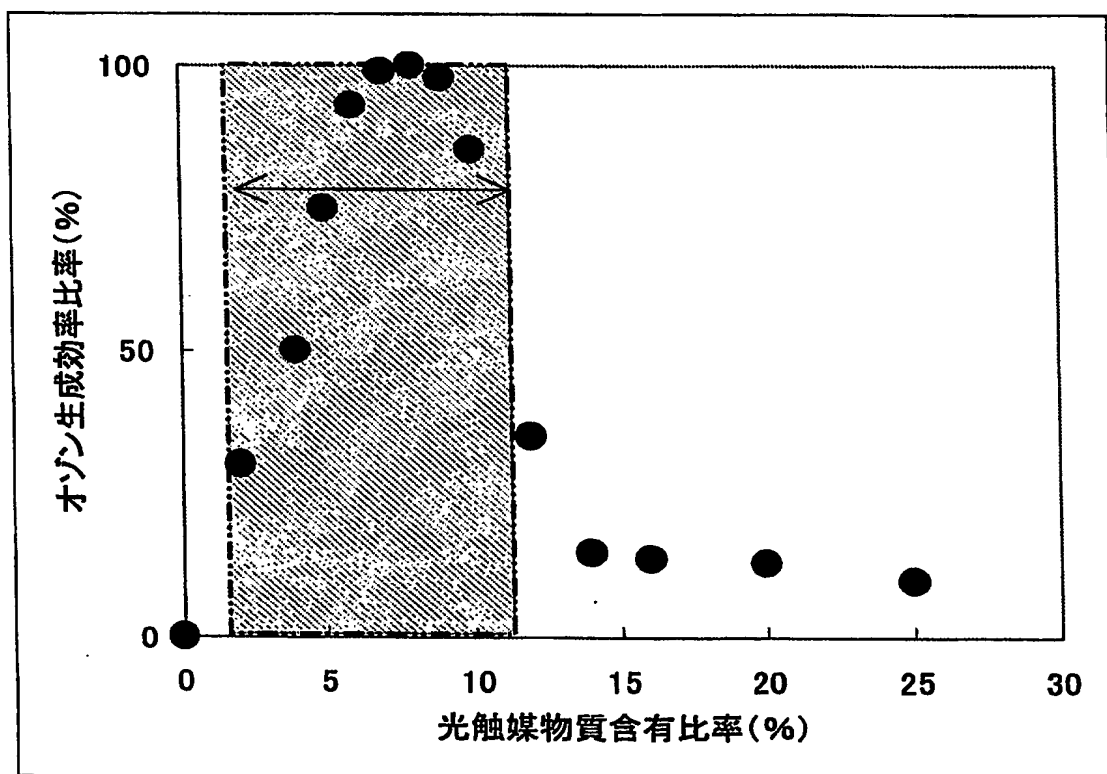
【図12】



【図 13】

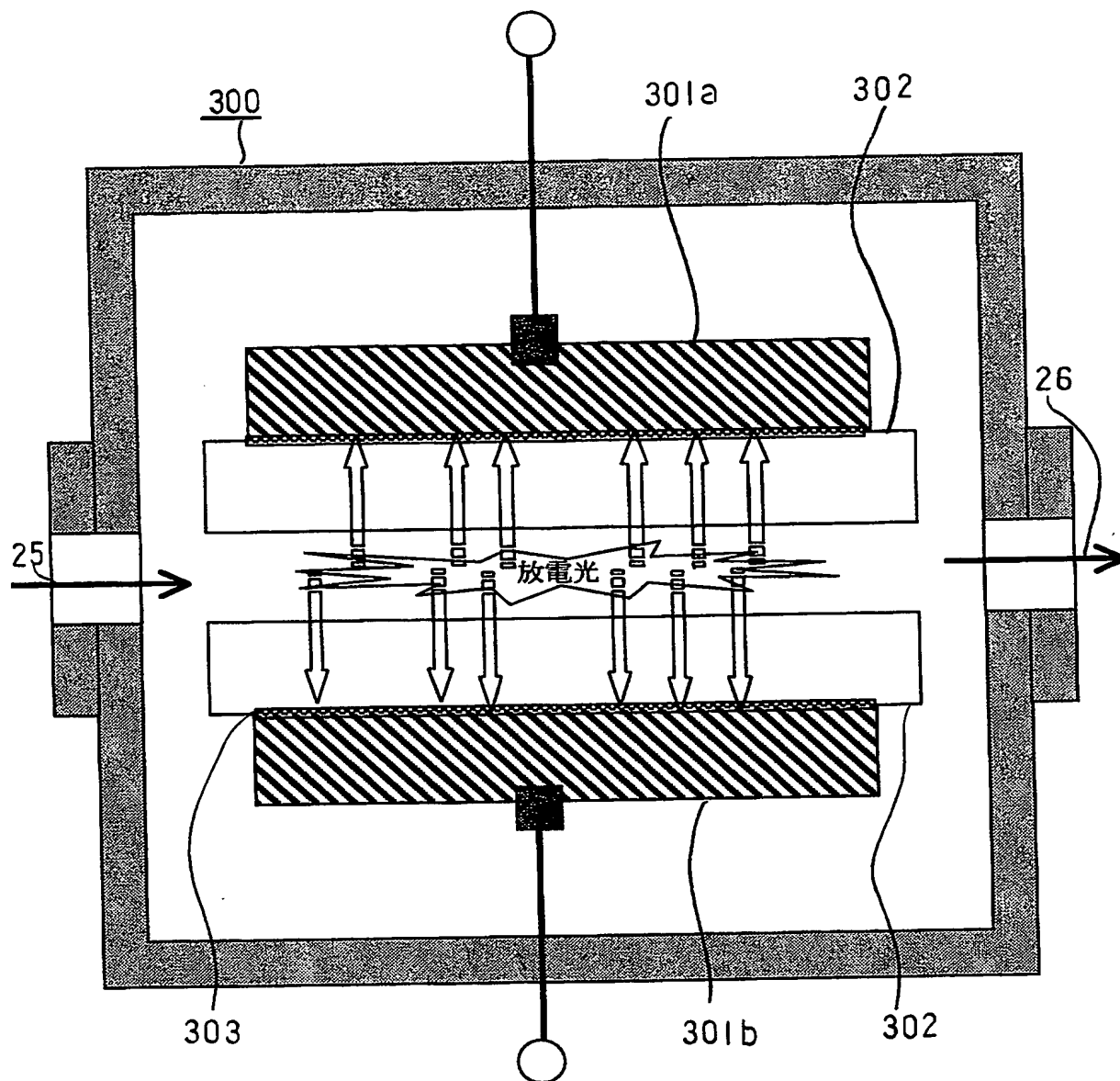


【図 14】

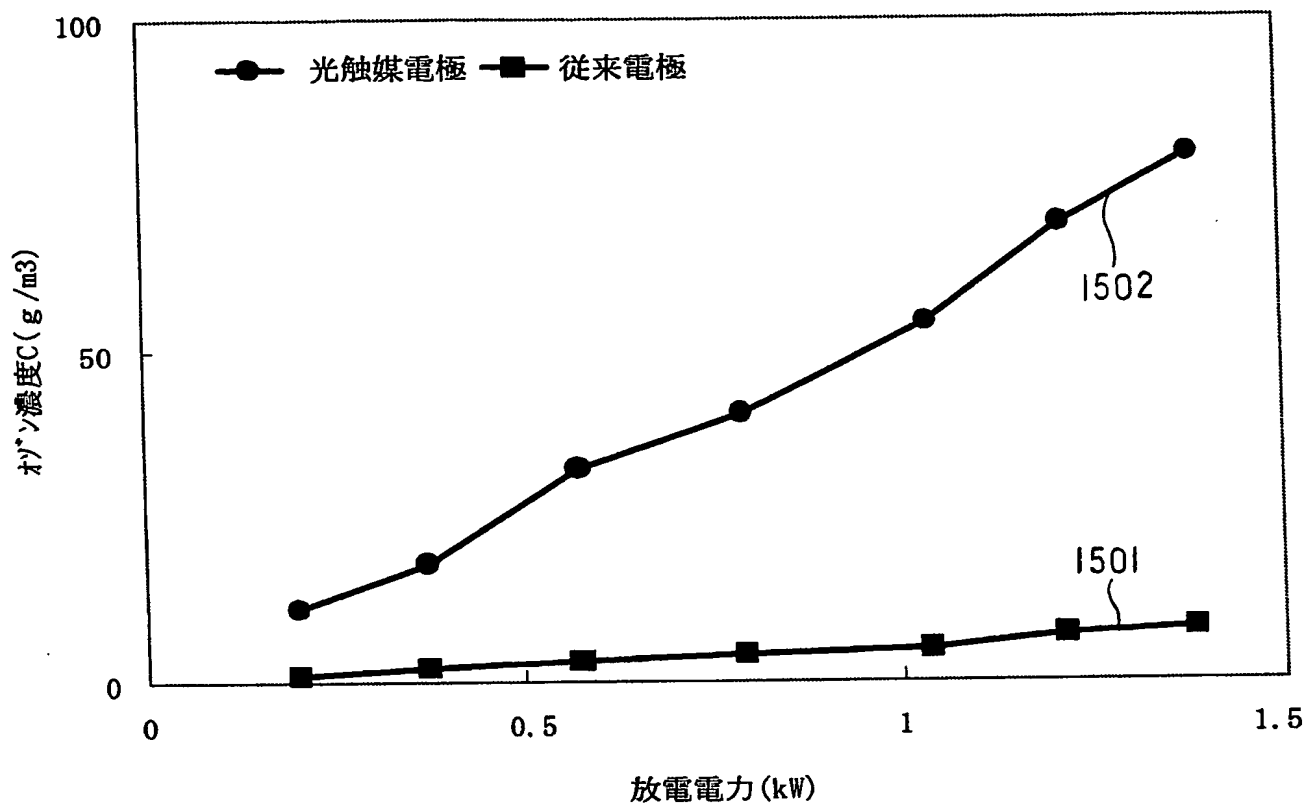




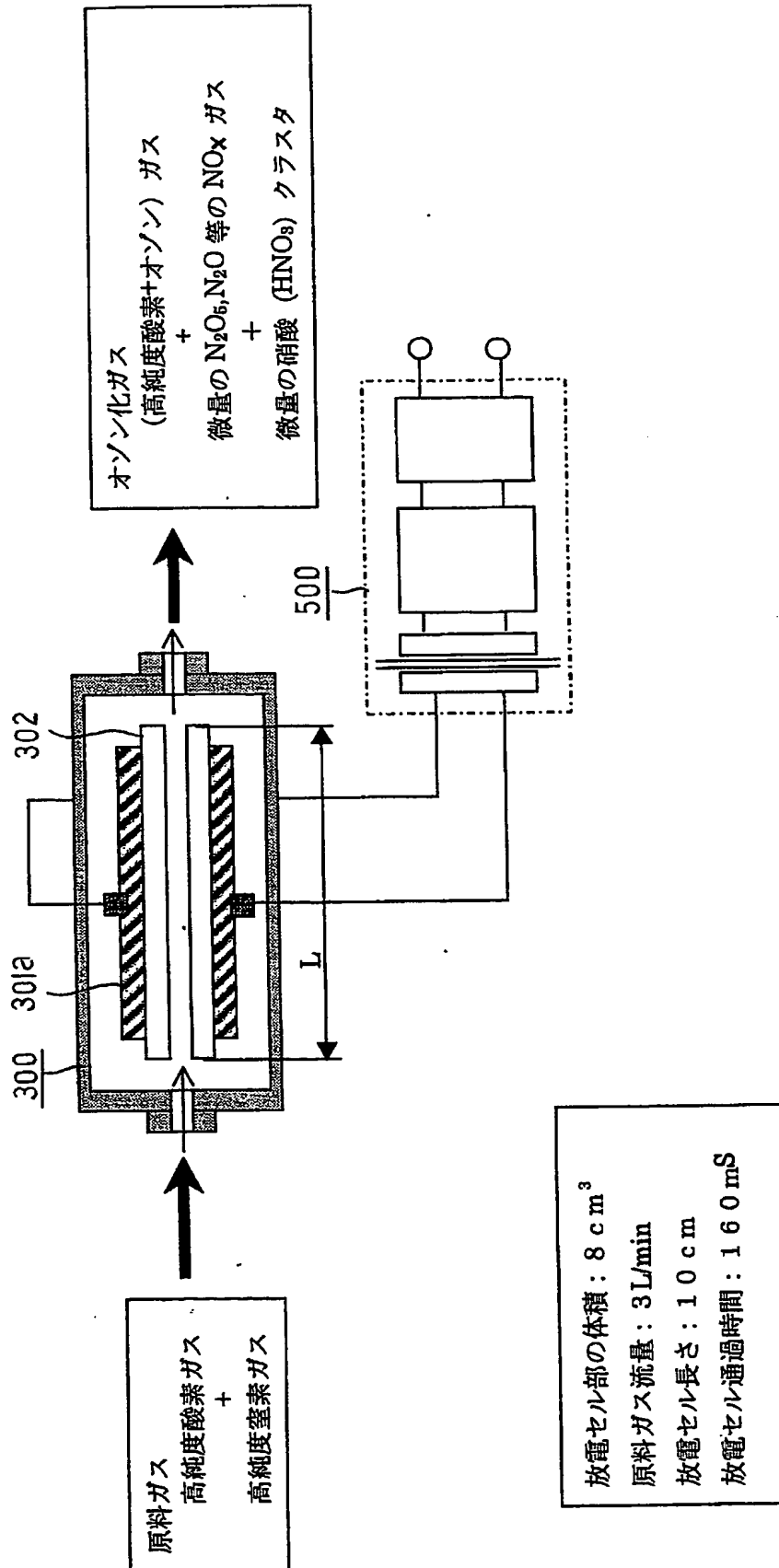
【図 15】



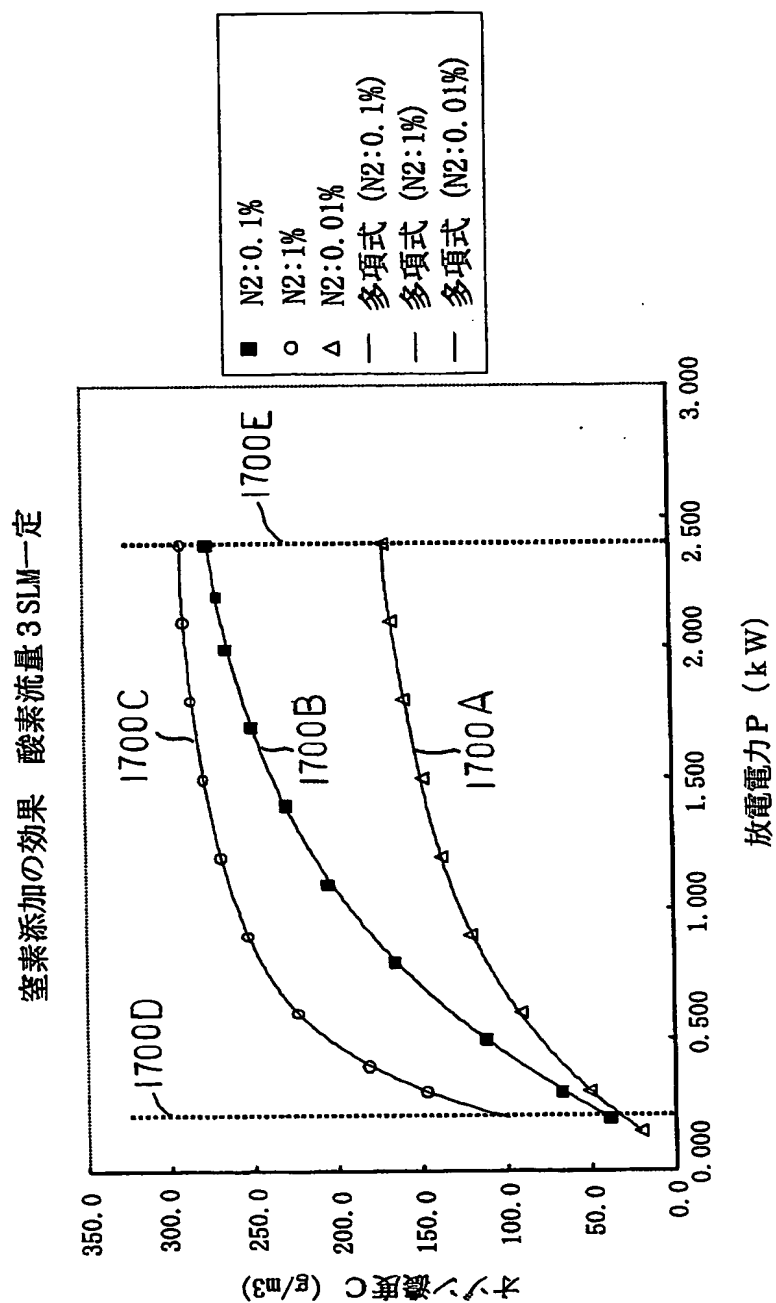
【図 16】



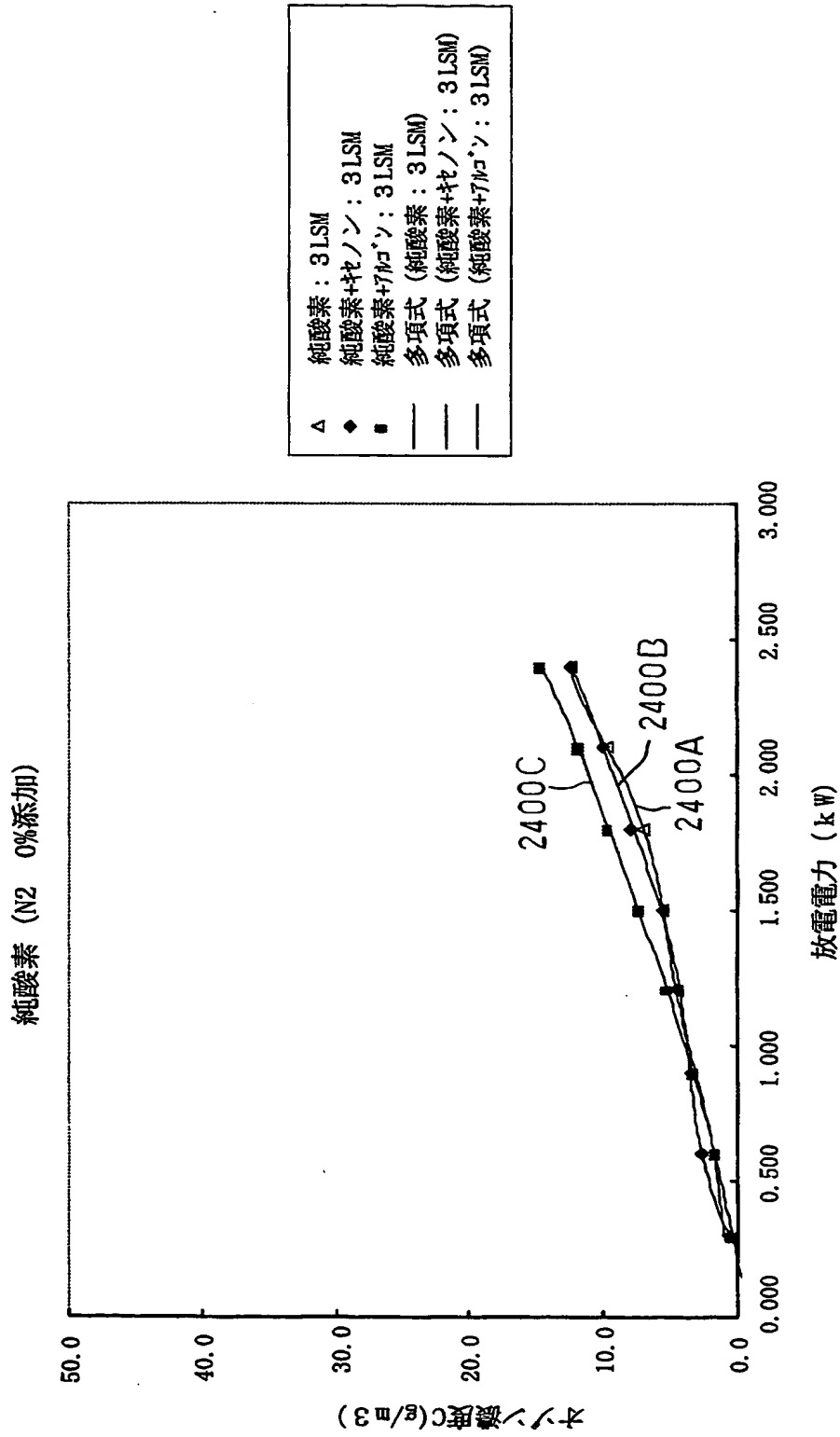
【図17】



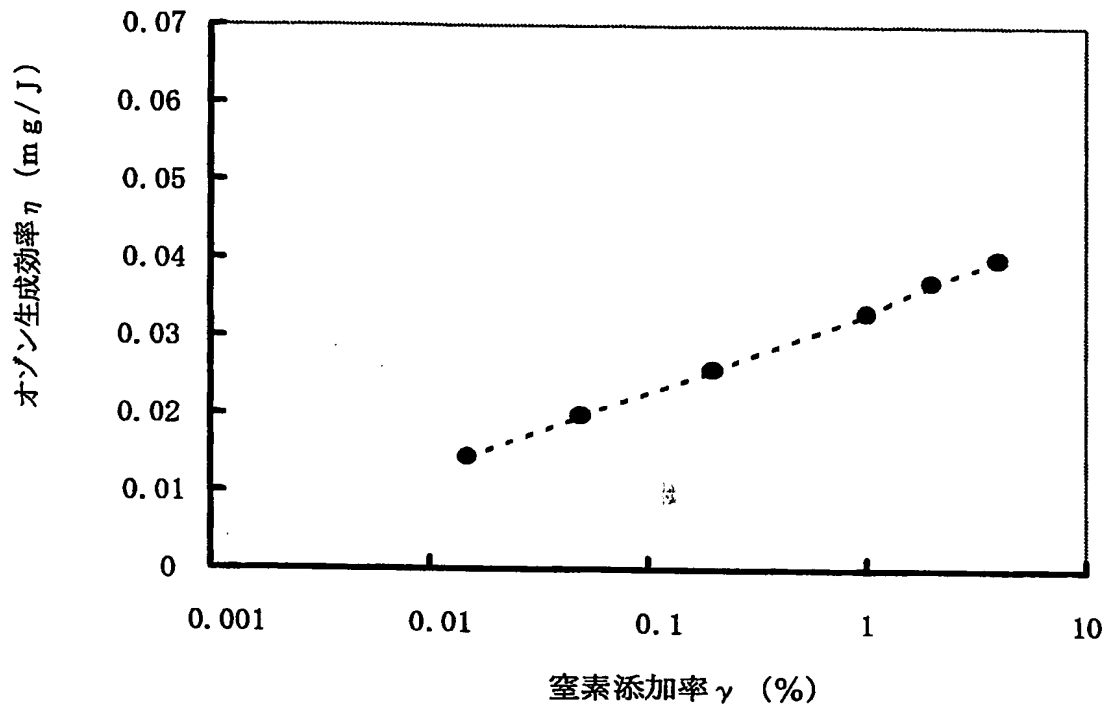
【図 18】



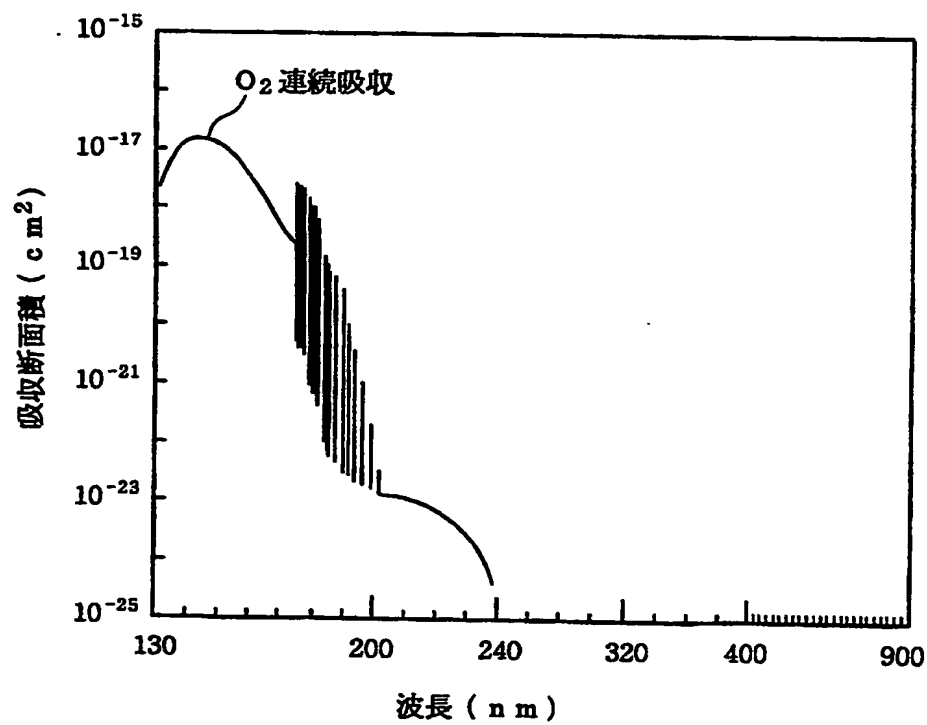
【図19】



【図 20】



【図 21】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】窒素添加を無くした酸素ガスを主体にした原料ガスにより、 $\text{NO}_x$ 副生物の生成量が無い高効率で高濃度のオゾンを得る。

【解決手段】オゾン発生器300内に窒素を含まない酸素ガスを主体にした原料ガス25を供給し、交流電圧を印加して少なくとも420nm以上の放電光を発生させ、放電領域の電極又は誘電体にバンドギャップ2.0eV～2.9eVの光触媒物質303を含んだ光触媒物質を設け、ガス圧力を略0.1MPa～略0.4MPaに維持させ、オゾンを生成させるようにした。

【選択図】図1

特願 2 0 0 4 - 0 5 0 0 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 0 1 1 3 7 6 3 6 ]

1. 変更年月日	2 0 0 4 年 2 月 2 3 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区三田三丁目 1 3 番 1 6 号
氏 名	東芝三菱電機産業システム株式会社



# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018647

International filing date: 14 December 2004 (14.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-050009  
Filing date: 25 February 2004 (25.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**